

ISSN 0366 - 1296

BAM-BERICHT Nr. 45

DER BUNDESANSTALT FÜR
MATERIALPRÜFUNG (BAM)

BERLIN

Untersuchung des Elektrodenverhaltens im Vakuum aufgedampfter Metallschichten

von Dr.-Ing. W. Paatsch

DEZEMBER 1976

75 Seiten mit 94 Abbildungen und 3 Tabellen

Herausgegeben von der
Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM)
Unter den Eichen 87, 1000 Berlin 45
Telefon (030) 8104-1
Telex 01-83 261 bamb d

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Herstellung der Proben	4
2.1 Grundsätzliches zur Vakuumbedampfung	4
2.2 Herstellung der Aufdampfproben	8
2.2.1 Vorbehandlung der Versuchsbleche	9
2.2.2 Aufdampfbedingungen	10
2.3 Galvanotechnische Schichtherstellung	12
2.3.1 Vorbehandlung der Versuchsbleche	12
2.3.2 Galvanotechnische Abscheidebedingungen	12
3. Physikalisch-mechanische Eigenschaften des Systems Überzug/Grundmetall	15
3.1 Aussehen und Haftung	15
3.2 Schichtdicke und Oberflächengeometrie	17
3.3 Morphologie der Überzüge	24
3.4 Härte der Überzüge	36
4. Physikalisch-chemische Eigenschaften des Systems Überzug/Grundmetall	37
4.1 Messung des Ruhepotentials	37
4.2 Potentiostatische Stromdichte-Potentialkurven	39
4.3 Porenprüfung	49
4.4 Dynamisch-galvanostatische Untersuchungen	53
5. Korrosionsverhalten des Systems Überzug/Grundmetall in künstlichen Klimaten und bei Freiluftbewitterung	61
5.1 Korrosionsverhalten in künstlichen Klimaten	61
5.2 Korrosionsverhalten bei Freiluftbewitterung	65
6. Zusammenfassung	70
7. Literatur	72
8. Zusammenstellung der in Zusammenhang mit dem Vorhaben erfolgten Vorträge und Veröffentlichungen	74

1. Einleitung und Problemstellung

Die Herstellung metallischer Schichten mit Hilfe der Vakuumaufdampftechnik ist eine im Bereich der Wissenschaft schon sehr lange gebräuchliche Methode und dient hier hauptsächlich zur Erforschung der Eigenschaften sehr dünner Schichten. Die Anwendung des Verfahrens in der Technik hat zu einer heute weit verbreiteten oberflächenveredelnden Industrie geführt. Schwerpunkte liegen hierbei in der Herstellung von Schichten mit optischer Wirkung (Metallspiegel, Vergütung von Linsensystemen u. a.), in optisch-elektronischen und elektrotechnischen Anwendungen (Photoleitschichten, Herstellung elektronischer Bauelemente usw.). Der Bereich der dabei verwendeten Schichtdicken erstreckt sich von wenigen Atomlagen bis zu etwa $1 \mu\text{m}$. Durch die in den letzten Jahren erfolgreiche Entwicklung leistungsfähiger Vakuum- und Verdampfungsanlagen ist es darüber hinaus möglich geworden, metallische Überzüge größerer Dicke herzustellen, wie man sie zum Korrosionsschutz benötigt. Dies ist von besonderem Interesse für solche Metalle, Legierungen und Schichtkombinationen, die nach anderen Verfahren nicht oder nur unwirtschaftlich erzeugt werden können. Das Aufdampfverfahren steht damit in Konkurrenz zu der recht großen Anzahl bisher gebräuchlicher Methoden zur Herstellung korrosionsschützender metallischer Überzüge. Dabei handelt es sich im Falle der sogenannten Aufdampfschichten nicht nur um die Oberflächenveredelung von Einzelteilen, sondern vor allem um die Herstellung von bandbeschichtetem Halbzeug. Das Schmelztauchen scheidet als Vergleichsverfahren aus, da die hierbei erzeugten Schichtdicken von etwa 25 bis $200 \mu\text{m}$ in einem Bereich liegen, der sich weit oberhalb des optimalen Einsatzgebietes einer Bandbedampfungsanlage befindet. Das gleiche ist für das Walzplattierverfahren zu bemerken, so daß das Aufdampfverfahren im wesentlichen in Konkurrenz zu dem am häufigsten angewandten Verfahren der galvanotechnischen Metallabscheidung tritt. Neben dem gegenüber der galvanotechnischen Schichtherstellung teilweise geringeren Energiebedarf sind es vor allem die technologischen Möglichkeiten, die die Aufdampftechnik zu einer wichtigen Methode machen. So können z. B. Metalle aufgetragen werden, die galvanisch nicht oder nur mit sehr viel Aufwand abzuscheiden sind, wie etwa Aluminium oder Titan. Daneben ist es möglich, Legierungsschichten durch Verdampfen der Legierung selbst oder durch getrenntes Verdampfen der Legierungskomponenten und einer anschließenden Temperaturnachbehandlung zu erzeugen. Auf galvanotechnischem Wege ist eine Legierungsabscheidung nur für solche Metalle möglich, deren Abscheidungspotentiale sich durch geeignete Elektrolyte und Badführung ausreichend annähern lassen. Weitere sofort erkennbare Vorteile gegenüber der galvanotechnischen Schichtherstellung sind beim Aufdampfen die nicht vorhandene Gefahr der Wasserstoffversprödung des Grundmaterials und je nach den vorhandenen Aufdampfbedingungen eine größere erreichbare Reinheit des Überzugsmaterials. Darüber hinaus können z. B. bei der Bandbedampfung beide Seiten des Bandes gleichzeitig mit verschiedenen Metallen beschichtet werden. Die Aufdampftechnik bietet sich auch in solchen Fällen an, in denen das Grundmaterial nicht mit elektrolytischen Flüssigkeiten in Verbindung kommen darf und eine Beschichtung im Schmelztauchverfahren wegen der dabei auftretenden zu hohen Temperaturen nicht in Frage kommt. Zu erwähnen ist ferner, daß es mit Hilfe des Aufdampfverfahrens möglich ist, wertvolle, weit seltenere Metalle, durch in größerem Umfang vorhandene und damit preiswertere Rohstoffe zu ersetzen. Ein Beispiel ist der in gewissem Umfang mögliche Ersatz des zinnbeschichteten Weißbleches durch aluminiumbedampften Bandstahl für die Lebensmittel-

verpackung. Zudem handelt es sich bei der Verdampfungstechnik um ein äußerst umweltfreundliches Verfahren, das somit ohne die z. B. in der galvanotechnischen Industrie notwendigen und sehr aufwendigen Umweltschutzmaßnahmen auskommt. Demgegenüber können in der Galvanotechnik durch spezielle Zusätze zu den Elektrolyten z. B. glänzende und einebnende Schichten erzeugt werden, durch die kostenintensive Oberflächenbearbeitungsvorgänge eingespart werden können. Daneben ist es möglich, durch Einlagerung von Fremdstoffen Überzüge mit definierten mechanischen Eigenschaften zu erzeugen. Nach Abwägung der Vor- und Nachteile der verschiedenen Fertigungsverfahren wird es auch in Zukunft, wenigstens im Bereich der Einzelteilmontage, von den jeweils speziellen Problemen abhängen, welche Methode zur Erzeugung von korrosionsschützenden Überzügen zur Anwendung kommt.

Über das Elektrodenverhalten von galvanotechnisch hergestellten metallischen Überzügen liegen auch im Hinblick auf deren Korrosionsschutzwert bereits weitgehend Untersuchungen vor. Für die sogenannten Aufdampfschichten ist dies jedoch nur vereinzelt der Fall. Dabei ist zu beachten, daß das physikalisch-chemische Verhalten der aufgetragenen Schichten ganz wesentlich von den durch die Aufbringungsart bedingten Eigenschaften bestimmt wird. Für die hier zur Diskussion stehenden Fälle der Elektrokristallisation und der Kristallisation aus der Dampfphase sind dies im wesentlichen folgende drei Unterschiede [1] :

1. Bei der Elektrokristallisation ist im Gegensatz zum Aufdampfvorgang dem eigentlichen Kristallisationsprozeß ein elektrochemischer Vorgang der Neutralisation von Metallionen vorgelagert. Ort der Neutralisation ist hier die elektrochemische Doppelschicht aus adsorbierten Ionen und Dipolen. Demgegenüber ist die ungeladene Phasengrenze Metall/Metaldampf im Vakuum frei von derartigen Adsorptionsfilmen.
2. Zum weiteren Unterschied von der Kristallisation aus der Dampfphase kommt das Substrat Metall im Falle der galvanotechnischen Metallabscheidung nicht mit einem ungeladenen Atom, sondern mit mehr oder weniger hydratisierten Metallionen in Berührung. Als Folge hiervon können bei der Elektrokristallisation prinzipiell alle Elektrolytbestandteile in z. T. unterschiedlicher Form in die Schicht eingebaut werden, wie dies etwa von organischen Molekülen bekannt ist, die den Elektrolyten als Inhibitoren zugesetzt werden. Diese Zusätze beeinflussen ganz wesentlich die Struktur der abgeschiedenen Schichten und damit deren physikalisch-chemische Eigenschaften.
3. Die Metallabscheidung bei der Elektrokristallisation erfolgt in der Doppelschicht in einem starken elektrischen Feld mit einer Feldstärke von etwa 10^6 V/cm. Diese hohe Feldstärke, bei der die Abscheidung also weit entfernt vom thermodynamischen Gleichgewicht erfolgt, kann die Art der Kristallisation beeinflussen. Bei der Kristallisation aus der Dampfphase wird die Struktur der Schichten im wesentlichen von der Art der Kondensation und hierbei in erster Linie von der Aufdampfrate und der Temperatur des Substrates abhängen.

Nach diesen kurzen Überlegungen wird man also für mittels Elektrokristallisation und Kristallisation aus der Dampfphase hergestellte metallische Schichten unterschiedliche Strukturen sowie Reinheitsgrade erwarten. Damit verbunden ist ein verändertes elektrochemisches Verhalten, wie dies aus entsprechenden Untersuchungen an Einkristallen bekannt ist, bei denen der Einfluß der Metall-

struktur und der Kristallzusammensetzung geprüft wurde [2 - 5]. Diese Untersuchungen zeigen beispielsweise, daß eine Verformung der Einkristalle, d. h. ein erhöhter Spannungszustand zu einem verstärkten elektrolytischen Auflösungsvermögen führt. Der Grund liegt in einer erhöhten Versetzungsdichte im Metall und damit verbunden in einer vergrößerten Aktivität der halbkristallinen Lagen, über die die Auflösung erfolgt. Ebenfalls steigt die Adsorptionsfähigkeit, die auf einer verformungsbedingten geringeren Besetzung der gestörten Gitterbereiche und damit einer erhöhten spezifischen freien Oberflächenenergie beruht. Auch die Korngröße im metallischen Überzug, die durch in der Galvanotechnik eingesetzte Einebnungszusätze und Glanzbildner beeinflusst wird, wirkt sich auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften und damit das Korrosionsverhalten der Schichten aus, da hiermit die Zahl der energetisch wichtigen Korngrenzengenen gekoppelt ist [6]. Ausgehend von diesen Betrachtungen wurden Untersuchungen zum Elektrodenverhalten im Vakuum aufgedampfter metallischer Schichten im Vergleich zum Verhalten entsprechend galvanotechnisch erzeugter Überzüge durchgeführt. Ziel dieses Programms, über das im folgenden berichtet wird, war es im wesentlichen, die physikalisch-mechanischen sowie physikalisch-chemischen Eigenschaften der Verbundwerkstoffe Stahl/Aufdampfschicht und Stahl/galvanotechnisch erzeugte Schicht vergleichend zu ermitteln und Aussagen über deren Einsatzmöglichkeiten im technischen Bereich zu gewinnen.

2. Herstellung der Proben

2.1 Grundsätzliches zur Vakuumbedampfung

Die wichtigsten Elemente zur Herstellung von Vakuumaufdampfschichten bestehen in einem evakuierten Raum und einer für das gewünschte Metall geeigneten Verdampfvorrichtung. Die Eigenschaften der aufgedampften Schichten hängen dabei wesentlich von der Güte des Vakuums, von der Aufdampfgeschwindigkeit, vom Zustand der Kondensationsfläche und nicht zuletzt vom aufzudampfenden Material selbst ab [7, 8]. Zur Herstellung einwandfreier Schichten müssen daher diese Parameter genau eingehalten, d. h. während des Aufdampfvorganges kontrolliert und gesteuert werden.

Nach den Vorstellungen der kinetischen Gastheorie sollen die verdampften Metallatome auf ihrem Weg von der Verdampferquelle zur Kondensationsfläche, also innerhalb des Bedampfungsabstandes, möglichst wenig Zusammenstöße mit Restgasmolekülen (O_2 , N_2 , CO_2 , H_2O) erfahren. Damit ferner der Gasgehalt der Schichten den kompakter Metalle von etwa 50 ppm nicht überschreitet, dürfen möglichst wenig Restgasmoleküle auf der Kondensationsfläche adsorbiert sein. Daneben soll im allgemeinen vermieden werden, daß eine chemische Reaktion zwischen dem Aufdampfmaterial, den Restgasmolekülen und dem Material der Kondensationsfläche abläuft, die zu haftungsmindernden Zwischenschichten führen kann. Daraus folgt, daß für ein bestimmtes System Aufdampfmetall/Substrat nur dann einwandfreie Schichten erzielt werden können, wenn die Aufdampfgeschwindigkeit, die Güte des Vakuums und der Bedampfungsabstand in einem bestimmten, optimalen Verhältnis zueinander stehen. Die Praxis der Aufdampftechnik hat ergeben, daß in den meisten Fällen bereits ein Vakuum von 10^{-5} Torr genügt, um bei Kondensationsgeschwindigkeiten von rd. $0,1 \mu\text{m}/\text{min}$, wie sie normalerweise unter Laborbedingungen erreicht werden, technisch einwandfreie Schichten zu erzeugen. Nach dem heutigen Stand der technischen Entwicklung ist es jedoch auch bei schwer verdampfenden Metallen möglich, Kondensationsgeschwindigkeiten von etwa $1500 \mu\text{m}/\text{min}$ zu erreichen. Unter diesen Bedingungen benötigt man ein Vakuum von nur 10^{-4} Torr, das auch in großtechnischem Maßstab, wie etwa in der Massenproduktion, wirtschaftlich zu realisieren ist [9]. Bei leicht zu verdampfenden Materialien, wie z. B. Zink, lassen sich sogar so hohe Kondensationsgeschwindigkeiten erreichen, daß ein Vakuum von 10^{-3} Torr ausreicht, um Schichten ausreichender Qualität zu erzeugen. Den Zusammenhang zwischen der Verdampfungsrate und der Verdampfungstemperatur zeigt für einige gebräuchliche Metalle Bild 1.

Bemerkenswert ist, daß sich die Verdampfungscharakteristik beim Übergang vom festen in den flüssigen Zustand nicht ändert, d. h. die Verdampfung ist nicht an das Aufschmelzen des Verdampfungsgutes gebunden.

Zum Verdampfen des Metalls im Vakuum werden hauptsächlich folgende drei Methoden verwendet: Thermisches Verdampfen, Elektronenstrahlverdampfen und Kathodenzerstäubung. Während auch heute noch das thermische Verdampfen am häufigsten angewendet wird, setzt sich die Elektronenstrahlverdampfung immer stärker durch, da sie die für großindustrielle Anwendungen am besten geeignete Methode darstellt. Demgegenüber wird die Kathodenzerstäubung, die bei hohen Arbeitsdrücken von etwa 10^{-2} bis 10^{-1} Torr unter einer Schutzgasatmosphäre erfolgt, wegen der nur geringen erreichbaren Aufdampfraten von einigen $0,01 \mu\text{m}/\text{min}$ nur zu speziellen Zwecken (elektronische Bauelemente)

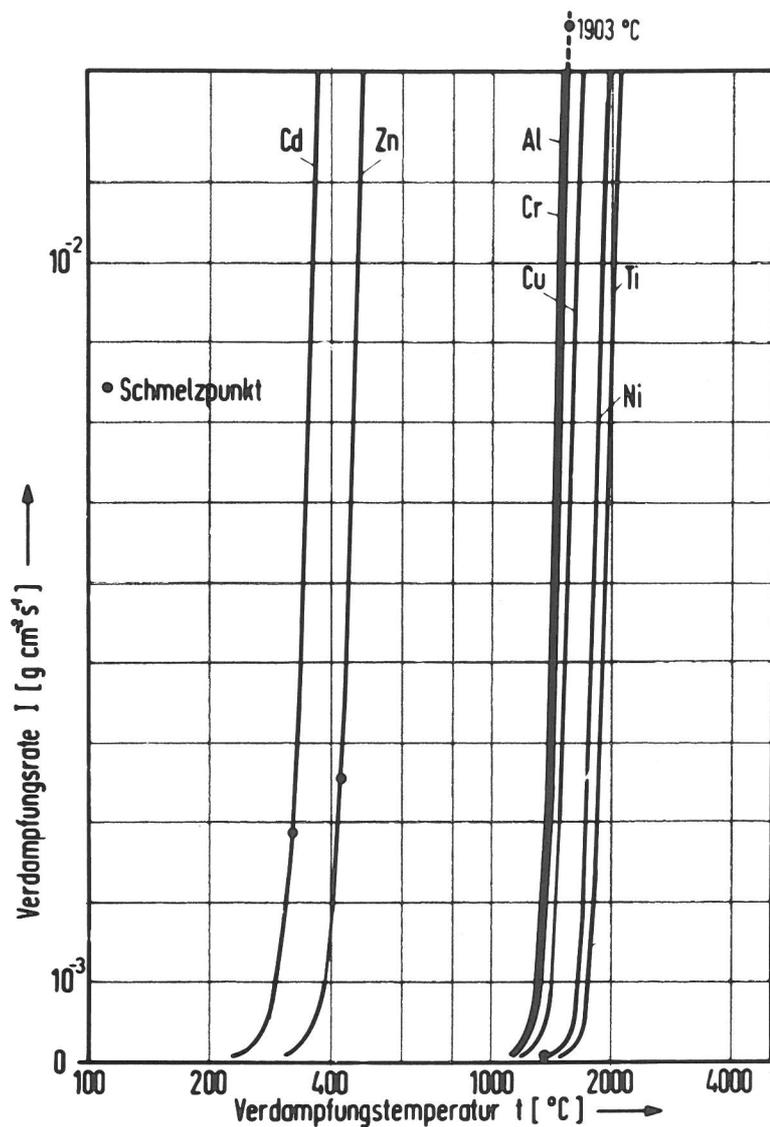


Bild 1
Verdampfungsrate in Abhängigkeit
von der Verdampfungstemperatur

verwendet. Die Elektronenstrahlverdampfung, bei der das Metall durch Beschuß mit ausreichend schnellen Elektronen in die Dampfphase überführt wird, zeichnet sich gegenüber den anderen Verfahren vor allem dadurch aus, daß sehr viel höhere Temperaturen und damit größere Aufdampfraten erreicht werden können. Bei sehr hohen Aufdampfraten, die technisch durch Spritzerbildung sowie durch Wärmeabführungsprobleme beim Kondensationsvorgang selbst begrenzt sind, befindet sich der Bandstahl in einer Dampf Wolke, d. h. inmitten der sogenannten virtuellen Quelle [10]. Die erwähnte, in der Verdampfungs-technik übliche Betrachtungsweise, bei der die mittlere freie Weglänge der Dampfteilchen in der Umgebung des Substrates zumindest vergleichbar mit den Abständen Substrat/Verdampfer ist, kann in diesem Falle nicht mehr angewendet werden. Die Schichtdickenverteilung wird nur noch mittelbar durch die ortsabhängige Ergiebigkeitsverteilung bestimmt. Eine Vorherbestimmung der Schichtdickenverteilung aus der Quellenverteilung, d. h. also der geometrischen Ausbildung der Dampf Wolke, ist daher nicht mehr möglich. Infolge des hohen Dampfdruckes am Bandstahl spielt unter diesen Umständen der Einfluß des Restgases während des Bedampfens eine nur untergeordnete Rolle. Neben den hohen Aufdampfraten ist bei der Elektronenstrahlverdampfung ferner vorteilhaft, daß der Verdampfungsvorgang wegen der trägheitslosen Ablenkung des Elektronenstrahls durch magnetische Felder äußerst präzise und sehr

schnell gesteuert werden kann. Daneben bietet die Anwendung des Elektronenstrahles weitere apparative Vorteile bei der Vor- und Nachbehandlung der zu bedampfenden Objekte. Die Materialvorbehandlung vor dem Bedampfen dient zur Erzeugung einer fremdstoff- und fettfreien Oberfläche und kann völlig analog zu den in der Galvanotechnik üblichen Verfahren erfolgen. Das im Rezipienten zur Erzeugung eines ausreichenden Vakuums erforderliche Ausheizen der Proben kann beim Elektronenstrahlverdampfen leicht durch ein Befächeln der Proben mit dem Strahl erfolgen, wobei gleichzeitig noch vorhandene Verunreinigungen von der Oberfläche heruntergeschossen werden. Durch ein wiederholtes Befächeln nach dem Bedampfen können beispielsweise Diffusionsschichten zwischen dem Aufdampfmaterial und dem Grundmetall gebildet werden, die haftungsverbessernd wirken und den Korrosionsschutz erhöhen können.

Eine der wichtigsten Forderungen, die an eine aufgedampfte Schicht gestellt werden, ist die nach einer guten Haftfestigkeit, da nur solche Schichten technisch verwendbar sind. Neben einer großen Anzahl von speziellen Rezepten, die zum Teil firmenintern sind, gibt es für die Haftfestigkeit folgende empirische Regeln: Alle Überzüge haften auf Metallen besser als auf Kunststoffen. Metalle mit einer hohen Verdampfungstemperatur (z. B. Titan, Nickel, Chrom) ergeben härtere und haftere Beläge als solche mit einer niedrigen Verdampfungstemperatur (z. B. Zink, Cadmium, Zinn). So bereitet etwa die Herstellung von guthaftenden Zinnüberzügen auf Stahlblech Schwierigkeiten, die aber überwunden werden können, wenn das Stahlblech zuvor mit einer geeigneten Silberbekeimungsschicht versehen wird. Desgl. spielt die Temperatur des Substrates eine sehr wichtige Rolle für den Kondensationsvorgang und damit auch für die Haftung der Aufdampfschichten. Zur Erzielung hafterer Metallschichten wird in der Praxis die Einhaltung des Vorwärm-Temperaturintervalls $0,2 T_S < T_{V \min} < 0,4 T_S$ als Richtwert angegeben [11]. Hierbei bedeuten $T_{V \min}$ die Mindestvorwärmtemperatur und T_S den Schmelzpunkt des Schichtmaterials in K. Zu beachten ist dabei, daß die Bandtemperatur durch den Aufdampfprozeß wegen der frei werdenden Kondensationsenergie erhöht wird, wobei die Aufheizung abhängig ist von dem Verhältnis der Schichtdicke zur Banddicke und vom aufzudampfenden Metall. Diese Zusammenhänge sind in Bild 2 dargestellt.

Die Aufheizung kann die Festigkeit des Stahlsubstrates und den Zustand der Aufdampfschicht stark beeinflussen. Die Bandtemperatur ist daher zu kontrollieren und durch Kühlen des Substrates während des Aufdampfvorganges definiert einzuhalten.

Eine weitere für den Korrosionsschutz der Schichten wichtige Eigenschaft ist deren Dicke und die Dickenverteilung über die Grundmetallfläche. Da sich der Atom- bzw. Molekularstrahl geradlinig vom Verdampfer in Richtung auf das zu bedampfende Objekt bewegt, wird zunächst alles beschichtet, was sich in dieser Richtung befindet. Sollen einige Oberflächenbereiche der Kondensationsfläche jedoch nicht mit einer Schicht versehen werden, so ist dies durch zwischen Verdampfer und Objekt geeignet angeordnete Blenden zu erreichen. Die Schichtdickenverteilung selbst hängt von den geometrischen Verhältnissen der Aufdampfanlage, bei einem sehr kleinen Flächenverdampfer vom Verhältnis der Kondensationsfläche zum Verdampferabstand ab. (Die exakte Verteilung folgt dem Lambert'schen Gesetz, d. h. die Schichtdicke eines um den Winkel α von der direkten Verbindungslinie Verdampfer/Substrat abweichenden Flächenelementes ist um den Faktor $\cos^2 \alpha$ verändert.) Bei der Bedampfung von Einzelteilen sind diese fast durchweg auf einem über der Verdampferquelle drehbar angeordneten Teller oder einer Kalotte (Vertikalanlage) angebracht. In diesem

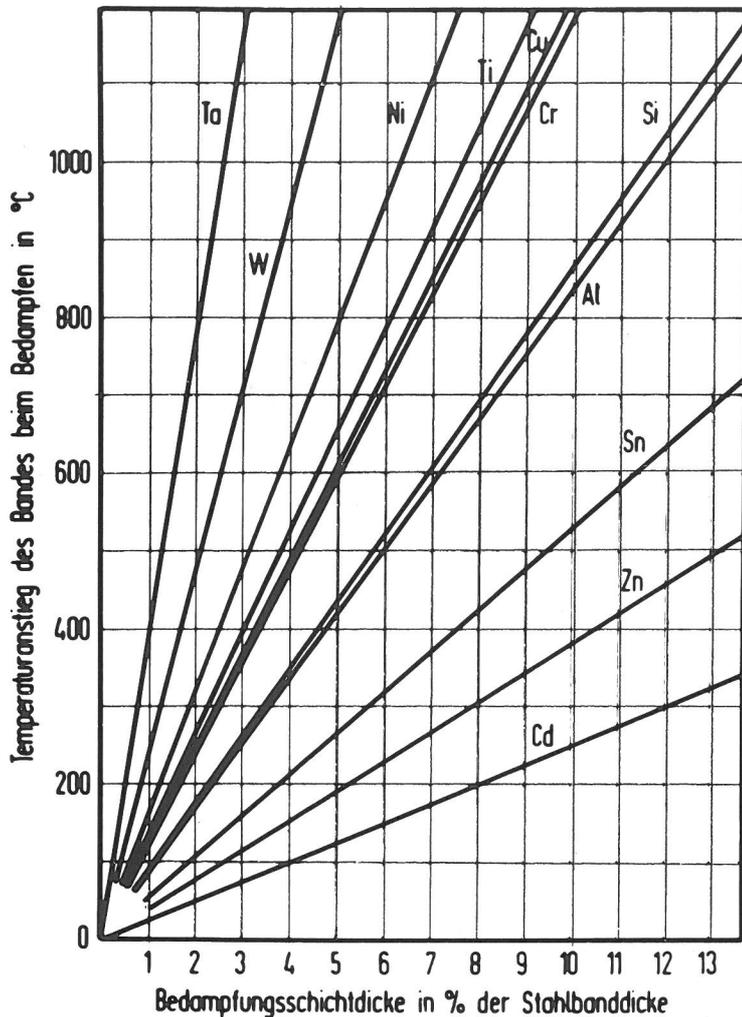


Bild 2
Temperaturerhöhung des Substrates durch aufgedampfte Metalle

Fall läßt sich eine weitgehend gleichmäßige Schichtdickenverteilung auch auf relativ ausgedehnten Flächen dadurch erreichen, daß der Verdampfer an einem Punkt außerhalb der Drehachse des Tellers angeordnet wird. Es ist jedoch zu beachten, daß dies nur für ebene oder schwach gewölbte Flächen gilt. Wegen der geradlinigen Ausbreitung des Dampfstrahls können z. B. verdeckte oder unter ungünstigen Winkeln gegen die Strahlausbreitungsrichtung angeordnete Oberflächenbereiche nicht oder nur unzureichend bedampft werden. Es ist daher analog zu den Verhältnissen in der Galvanotechnik bei der Wahl der Aufdampftechnik als Beschichtungsverfahren eine "aufdampfgerechte Konstruktion" der zu beschichtenden Objekte zu fordern. Der aus der Galvanotechnik bekannte Begriff der Badstreuung oder des Einebnungsvermögens von Bädern existiert in der Aufdampftechnik nicht. Obwohl die Dickenverteilung bei einer Vertikalanlage günstiger ist als bei einer Horizontalanlage, bei der die Einzelteile in einem Drehkorb mit horizontaler Drehachse angeordnet sind, ist letzterer Typ die klassische Anlage für Massenbedampfungen (Beispiel: Bedampfung von Scheinwerferreflektoren für die Automobilindustrie). Der Grund hierfür ist darin zu sehen, daß bei gleichem Rauminhalt beider Anlagentypen mit der Horizontalanlage eine zwei- bis dreifach größere Gesamtfläche bedampft werden kann.

Keine Probleme bezüglich der Schichtdickenverteilung treten demgegenüber auf, wenn eine Bandbedampfung erfolgt, bei der das zu beschichtende Material in Form eines Bandes an einer oder mehreren der Bandgeometrie angepaßten Verdampfern mit kontinuierlicher Nachführung des Bedampfungsgutes vorbei-

läuft. Auch hier kann das Aufheizen und letzte Säubern des Bandes durch ein Befächeln mit dem Elektronenstrahl erfolgen. Eine Kühlung des Bandes ist wegen der bekannt schlechten Wärmeleitfähigkeit des Vakuums nur durch Kontakte mit gekühlten Rollen möglich. Daneben bereitet es durch entsprechende Anordnung der Verdampfer keine Schwierigkeit, das Band z. B. von beiden Seiten wenn notwendig auch mit verschiedenen Metallen zu beschichten.

2.2 Herstellung der Aufdampfproben

Zum Bedampfen der Probebleche stand der BAM leihweise eine Hochvakuum-aufdampfanlage vom Typ A 500 VS der Firma Leybold-Heraeus für die Zeit vom Oktober 1970 bis Mai 1972 zur Verfügung. Die in Bild 3 dargestellte Anlage besitzt einen Rezipienten mit einem Innendurchmesser von 510 mm sowie einer lichten Höhe von 570 mm und gibt die Möglichkeit, gleichzeitig sechs Proben mit den Abmessungen 110 mm · 110 mm zu bedampfen. Durch die erforderliche Blechaufhängung konnte nur eine Fläche von 100 mm · 100 mm bedampft werden.

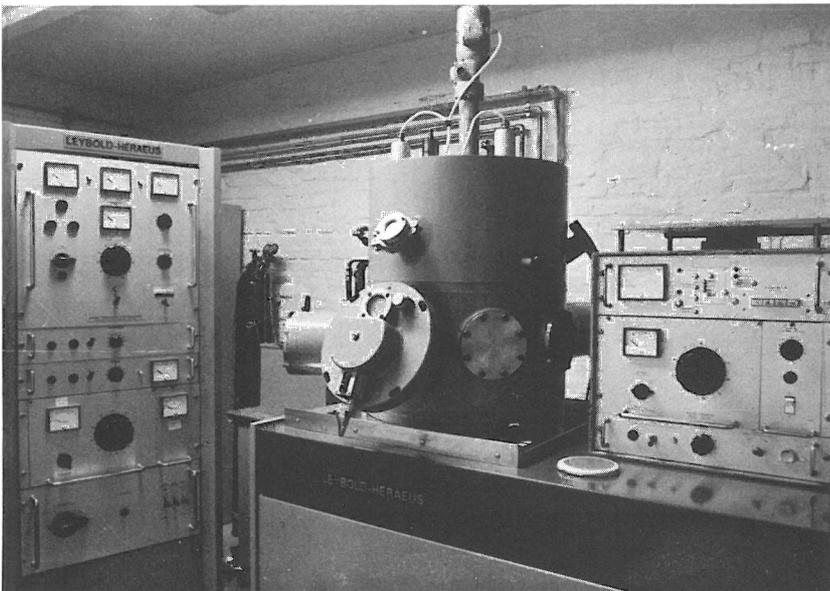


Bild 3
Hochvakuum-aufdampfanlage

Der mit einer Vorpumpe der Leistung 50 m³ /h und einer Diffusionspumpe von 3000 l/s Leistungsvermögen ausgerüstete Pumpstand erlaubte das Erreichen des Endvakuums von einigen 10⁻⁶ Torr mittels automatischer Pumpen- und Ventilsteuerung in wenigen Minuten. Die maximale Leistung der Elektronenstrahlkanone betrug 10 kVA. Die Verdampfung der einzelnen Materialien erfolgte wahlweise aus Keramiktiegeln unterschiedlicher Zusammensetzung bzw. aus wassergekühlten Kupfertiegeln. Erhebliche Schwierigkeiten traten bei der Probenanfertigung dadurch auf, daß die Anlage nicht mit einer Vorrichtung zur direkten, während des Bedampfungs Vorganges möglichen Schichtdickenmessung ausgerüstet war. Daneben war es nur näherungsweise möglich, die Temperatur auf den Proben zu ermitteln. Darüber hinaus war es sehr schwierig, die Aufdampffraten konstant zu halten, da die Tiegelfüllung beim Bedampfen verringert wurde (eine kontinuierliche Zuführung des Bedampfungsgutes war nicht möglich) und sich besonders bei Verwendung der Keramiktiegel deren geometrische Abmessungen bei mehrmaliger Benutzung vergrößerten. Da es, bedingt durch diese Mängel, nicht möglich war, die Aufdampfparameter in der gewünschten Weise zu überprüfen und konstant zu halten, wurde die Bedampfung

unter Berücksichtigung praktisch technischer Gesichtspunkte durchgeführt: Die Bedingungen wurden so gewählt, daß die Aufdampfschichten

1. ein gutes optisches, d. h. metallisches Aussehen und
2. gute mechanische Eigenschaften, insbesondere eine einwandfreie Haftfestigkeit und
3. eine gewünschte mittlere Schichtdicke aufwiesen.

Insgesamt wurden etwa 1200 Probebleche bedampft, von denen jedoch nur ca. 75 % aus den obengenannten Gründen zu Versuchszwecken geeignet waren.

2.2.1 Vorbehandlung der Versuchsbleche

Das Grundmaterial bestand bei einem Teil der gefertigten Proben aus Stahlblech St 37, zum überwiegenden Teil jedoch aus Blech mit Tiefziehqualität St 1303. Die Vorbehandlung der $110 \cdot 110 \cdot 0,5$ mm betragenden Bleche erfolgte, wie auch in der Galvanotechnik gebräuchlich, nacheinander durch

1. Reinigung in der Dampfphase mit Tetrachloräthylen für 2 min; Trocknen
2. Elektrolytische Entfettung

Zusammensetzung:

60 g/l NaOH
40 g/l Na_2CO_3
20 g/l Na_3PO_4
10 g/l NaCN
0,5 ml/l Netzmittel

Arbeitsbedingungen:

Stromdichte 15 A/dm^2
Zeiten 30 bis 90 s kathodische Schaltung
5 bis 15 s anodische Schaltung
5 bis 15 s kathodische Schaltung

Spülen in fließendem Leitungswasser sowie anschließend in destilliertem Wasser
zweimal Spülen in Methanol
Trocknen in Heißluft
Lagerung der Proben im Exsikkator

Geringfügig veränderte Bedingungen bei der Vorreinigung sowie der Einsatz einer Ultraschallentfettung hatten keine signifikanten Änderungen in den Eigenschaften der durch Aufdampfen sowie galvanotechnisch hergestellten metallischen Überzüge zur Folge. Die Proben wurden in den Rezipienten der Vakuum-aufdampfanlage so eingelegt, daß die an jedem Blech befindliche Bohrung in Richtung des Drehtellermittelpunktes zeigte. Nach dem Einbringen in den Rezipienten wurden alle Bleche noch einmal zur Reinigung mit dem Elektronenstrahl für ca. 30 min befächert, um verbliebene Verunreinigungen von der Oberfläche zu entfernen und gleichzeitig die für eine gute Haftung erforderliche Vorwärmtemperatur zu erreichen. Die geometrische Anordnung ließ hierbei jedoch nur zu, daß etwa das mittlere Drittel der Blechoberfläche, gesehen vom

Mittelpunkt des drehbaren Substrattellers direkt mit dem Elektronenstrahl erreicht werden konnte. Im folgenden werden die Aufdampfbedingungen für die hergestellten metallischen Überzüge angegeben:

2.2.2 Aufdampfbedingungen

Nickelschichten

Nickel des Reinheitsgrades 99,7 % (Firma Merck) wurde bei einem Vakuum von $8 \text{ bis } 5 \cdot 10^{-5}$ Torr und einer mittleren Aufdampfrate von ca. $19 \mu\text{m}/\text{min}$ aufgedampft. Die Abkühlzeit im Rezipienten betrug ca. 1 h. Es wurden Schichten der mittleren Dicken 2, 5 und $10 \mu\text{m}$ hergestellt.

Chromschichten

Chromgranulat des Reinheitsgrades 99,99 % (Firma Heraeus) wurde bei einem Vakuum von $3 \cdot 10^{-5}$ bis $6 \cdot 10^{-6}$ Torr und einer mittleren Aufdampfrate von $6 \mu\text{m}/\text{min}$ aufgedampft. Es wurden Schichten der mittleren Dicke von 1 und $5 \mu\text{m}$ hergestellt.

In Anlehnung an die in der Galvanotechnik bekannten "Doppelchromschichten" wurden zusätzlich Chromschichten erzeugt, bei denen unter sonst gleichen Bedingungen bei halber Schichtdicke ein 30 min dauernder Aufheizvorgang zwischengeschaltet wurde, der ein weiteres Entgasen der Schicht bewirken sollte. Die Gesamtschichtdicke dieser Proben betrug $5 \mu\text{m}$.

Um den Einfluß der Aufdampfrate auf die Schichteigenschaften prinzipiell zu untersuchen, wurden ferner einige Chargen mit der Aufdampfrate von $0,9 \mu\text{m}/\text{min}$ hergestellt.

Aluminium

Als Aufdampfmaterial wurde 99,5 %iges Aluminium in Stangenform verwendet. Bei einem erreichbaren Vakuum von 5 bis $1 \cdot 10^{-5}$ Torr wurde das Einhalten einer definierten Aufdampfrate sehr schwierig, da das sehr reaktionsfreudige schmelzflüssige Aluminium die Keramiktiegel stark angreift und somit die Aufdampfgeometrie verändert wird. Bei einer mittleren Aufdampfrate von etwa $28 \mu\text{m}/\text{min}$ wurden Schichtdicken von 5, 10, 15 und $30 \mu\text{m}$ hergestellt. Zur Untersuchung des Einflusses der Mikrogeometrie des Grundmetalls auf den Aufbau und die Eigenschaften der Aluminiumüberzüge wurde zusätzlich zum üblicherweise verwendeten Stahlblech solches mit 2 mm Dicke und den Körnungen 36 und 46 verwendet. Diese Proben wurden in Längs- und Querrichtung zur Schleifrichtung bedampft.

Ausgehend von der bekannt guten Resistenz des Aluminiumoxids wurden ferner Proben hergestellt, bei denen während des Aufdampfvorganges über ein Nadelventil definiert Sauerstoff bis zu einem Vakuum von 4 bis $5 \cdot 10^{-4}$ Torr in den Rezipienten eingelassen wurde.

Zum Vergleich wurde ebenfalls reines Al_2O_3 auf Stahlblech bis zu einer Schichtdicke von 1,4, 2,1 und $7,4 \mu\text{m}$ aufgedampft.

Titan

Das Aufdampfmaterial besaß einen Reinheitsgrad von 99,5 % (Contimet 35). Bei einem auf Grund der Getterwirkung des Titan sehr leicht erreichbaren

Vakuum von ca. $5 \cdot 10^{-6}$ Torr wurden bei einer mittleren Aufdampftrate von $5 \mu\text{m}/\text{min}$ Schichten der mittleren Dicke von 5 und $10 \mu\text{m}$ hergestellt.

Zinn

Bei einem mittleren Vakuum von 2 bis $6 \cdot 10^{-5}$ Torr wurden 0,5, 1,5 und $5 \mu\text{m}$ dicke Schichten bei einer Aufdampftrate von etwa $12 \mu\text{m}/\text{min}$ hergestellt. Bei den $5 \mu\text{m}$ dicken Überzügen erfolgte während des Aufdampfens ein Aufschmelzen des Metalls, was zu einer guten Haftung der Zinnschicht auf dem Stahlblech führte. Um dies ebenfalls bei den übrigen Schichtdicken zu erreichen, wurde ein Teil der Proben für eine der jeweiligen Schichtdicke entsprechende Zeit und Elektronenstrahlleistung mit dem Elektronenstrahl befächert.

Bei weiteren Proben wurde die Wirkung eines Haftvermittlers auf die Eigenschaften der Aufdampfschicht überprüft. Hierzu wurde auf galvanotechnischem Wege eine Silberbekeimungsschicht der gravimetrisch ermittelten und berechneten Dicke von $0,02 \mu\text{m}$ auf dem Stahlgrundmaterial abgeschieden. Die Vorreinigung mit dem Elektronenstrahl führt dann zu einer Schichtdickenminderung der Silberbekeimung, so daß diese unmittelbar vor dem Aufdampfvorgang einen rechnerischen Schichtdickenwert von ca. $0,01 \mu\text{m}$ ($1 \text{ mg}/\text{dm}^2$ Auflage) besitzt. Die mittlere Dicke der unter Verwendung des Haftvermittlers erzeugten Zinnüberzüge betrug 0,5 und $1,5 \mu\text{m}$. Insgesamt ergab sich durch die Silberbekeimung eine verbesserte Haftung und ein helleres Aussehen der Überzüge.

Zink

Zinküberzüge wurden nicht durch Aufdampfen hergestellt, da infolge des hohen Dampfdruckes dieses Metalls wesentliche Störungen in der Anlage auftraten.

Nickel-Chrom

Eine 50 % Nickel und 50 % Chrom enthaltende Legierung (Firma Balzer) wurde bei einem Vakuum von $1,5 \cdot 10^{-5}$ bis $4 \cdot 10^{-6}$ Torr und bei einer mittleren Aufdampftrate von $0,4 \mu\text{m}/\text{min}$ mit Schichtdicken von 3 und $4,5 \mu\text{m}$ aufgedampft. Da die Verdampfung nur mittels eines Elektronenstrahls aus einem gemeinsamen Tiegel erfolgte, ist die Zusammensetzung der Aufdampfschicht wegen der unterschiedlichen Dampfdrücke der Legierungskomponenten von der Zusammensetzung der Legierung selbst verschieden. Entsprechende Untersuchungen unter Anwendung der Mikrosonde wurden durchgeführt. Die wichtigsten Parameter bei der Schichtherstellung durch Aufdampfen sind noch einmal in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Im Falle der Herstellung von Aluminium- und Titanüberzügen wurde ähnlich zu dem aus der Galvanotechnik bekannten Begriff der "Stromausbeute" eine Ausbeute für den Aufdampfvorgang abgeschätzt. Hierbei muß noch einmal darauf hingewiesen werden, daß alle Aufdampfparameter so gewählt wurden, daß die in 2.2 genannten drei Forderungen an die Schichten, d. h. also ein gutes metallisches Aussehen bei ausreichender Haftfestigkeit und einer gewünschten mittleren Schichtdicke eingehalten werden konnten.

Mit der verwendeten Anlage konnte im Falle des Aluminiums eine gravimetrisch ermittelte Ausbeute von ca. 5 % erreicht werden. In Bandbedampfungsanlagen mit ihrer wesentlich günstigeren Aufdampfgeometrie sind Ausbeuten von ca. 50 % gut erreichbar [12]. Im Falle der Titanüberzüge wurde eine Ausbeute von ca. 6 % erreicht.

Tabelle 1: Aufdampfparameter zur Herstellung metallischer Überzüge auf St. 37 bzw. St 1303

Aufdampfmaterial	Reinheitsgrad [%]	Druck [Torr]	mittlere Aufdampftrate [$\mu\text{m}/\text{min}$]	mittlere Schichtdicken [μm]
Ni	99,7	$8 - 5 \cdot 10^{-5}$	19	2, 5, 10
Cr	99,99	$3 \cdot 10^{-5} - 6 \cdot 10^{-6}$	6	1, 5
Al	99,5	$5 - 1 \cdot 10^{-5}$	28 - 89	5, 10, 15, 30
Ti	99,5	$1 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-6}$	5	5, 10
Sn	99,9	$2 - 6 \cdot 10^{-5}$	12	0,5, 1,5
NiCr 50/50	99,9	$1,5 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^{-6}$	0,4	3, 4,5

2.3 Galvanotechnische Schichtherstellung

Im Gegensatz zur Aufdampftechnik lassen sich in der Galvanotechnik z. Z. nur solche Metallschichten in technischem Umfang herstellen, deren Abscheidung aus wäßrigen Lösungen erfolgen kann. Demzufolge konnten Vergleichsproben zu den Aufdampfschichten nur für die Metalle Nickel, Chrom und Zinn angefertigt werden. Die prinzipiell mögliche galvanotechnische Abscheidung von Aluminiumüberzügen aus aprotischen Lösungen wird zwar auch seit einiger Zeit praktiziert, jedoch liegen über das Korrosionsverhalten bisher keine langjährigen Erfahrungen vor. Solche Schichten wurden daher für die durchgeführten Untersuchungen nicht hergestellt. Es muß noch erwähnt werden, daß in der Galvanotechnik durch Zugabe spezifischer Ionen zu den Elektrolyten bestimmte Schichteigenschaften ohne Schwierigkeiten erzeugt werden können, die technisch äußerst wichtig sind. Hierzu zählen beispielsweise die Einebnung eines Oberflächenprofils und die Erzeugung eines gewünschten Glanzes [13]. Um diese Möglichkeiten in die Untersuchungen mit einzubeziehen, wurden, wenn technisch sinnvoll, die galvanotechnisch erzeugten Überzüge aus verschiedenen Elektrolyten abgeschieden.

2.3.1 Vorbehandlung der Versuchsbleche

Die Vorbehandlung der Versuchsbleche erfolgte, wie bereits in 2.2.1 geschildert, also in gleicher Weise wie für die zum Vakuumbedampfen verwendeten Bleche. Vor dem unmittelbaren Einbringen der Proben in die Elektrolyte wurden diese für einige Sekunden in 10 %iger Schwefelsäure zur Entfernung von oxydischen Oberflächenbelegungen getaucht (dekapiert) und anschließend kurz in Wasser gespült.

2.3.2 Galvanotechnische Abscheidebedingungen

Nickel

Im Falle der Nickelschichten wurden matt aussehende Überzüge aus hochreinem Nickel sowie glänzende Überzüge erzeugt, deren optisches Aussehen durch den Einbau organischer Substanzen in die Schicht zustande kommt.

Allgemeine Arbeitsbedingungen

Stromdichte $i = 5 \text{ A/dm}^2$

keine Warenbewegung

Temperatur $T = 55^\circ\text{C}$

pH = 4,2 bis 3,8

Zusammensetzung des "Mattnickelbades" vom Watts-Typ

NiSO ₄	220 g/l
NiCl ₂	40 g/l
H ₃ BO ₃	20 g/l
MgSO ₄	5 g/l
Ni 86	0,5 ml/l (Netzmittel)

Zusammensetzung des Glanznickelbades (Zodiac, Firma Schlötter)

Ni ⁺⁺	75 g/l
Cl ⁻	13 g/l
H ₃ BO ₃	45 g/l
ZD 100	15 ml/l I.
ZD 200	1 ml/l II. + Einebner
ZD 300	30 ml/l Einebner + I.
NP-M	5 ml/l (Netzmittel)

(I. = Glanzbildner 1. Ordnung)

(II. = Glanzbildner 2. Ordnung)

Es wurden Schichten der mittleren Dicke 2, 5 und 10 μm abgeschieden. Nach der Schichtherstellung erfolgte wie in allen anderen Fällen ein Spülvorgang in fließendem Wasser, dann in destilliertem Wasser. Nach Trocknung mit Preßluft wurden die Proben bis zu den Untersuchungen im Exsikkator aufbewahrt.

Chrom

Die Herstellung der Chromschichten erfolgte aus einem auf der Silicofluorid-basis arbeitenden SRHS (self regulating high speed) Elektrolyten vom Typ Saphir I (Firma Kiesow).

Arbeitsbedingungen

Deckstromdichte	30 A/dm ²
Arbeitsstromdichte	10 A/dm ²
Temperatur	38 bis 42° C

Badzusammensetzung

CrO ₃	230	g/l
Saphiral	1,6	g/l

Es wurden 1 und 5 µm dicke Schichten hergestellt.

Zinn

Die Abscheidung der Glanzzinnschichten erfolgte aus einem schwefelsauren Elektrolyten vom Typ "Culmo" (Firma Schlötter).

Arbeitsbedingungen

Stromdichte	1	A/dm ²
Temperatur	15 bis 30	°C

Badzusammensetzung

H ₂ SO ₄	190	g/l
Zinnsalz SU	30	g/l
Grundzusatz Culmo	30	g/l

Es wurden 0,5 und 1,5 µm dicke Schichten hergestellt.

Die wichtigsten Herstellungsbedingungen für die galvanisch erzeugten Schichten sind noch einmal in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2: Herstellungsbedingungen für die galvanisch erzeugten metallischen Überzüge auf St 37 bzw. St 1303

Überzugs- metall	Elektrolyttyp	Arbeits- Stromdichte [A/dm ²]	Badtem- peratur [°C]	Abscheidungs- geschwindig- keit [µm/min]	mittlere Schicht- dicke [µm]
Ni	Mattnickel Watts	5	55	1	2, 5, 10
	Glanznickel Zodiac-Schlötter	5	55	1	2, 5, 10
Cr	SRSH Saphir I - Kiesow	10	38-42	0,05	1, 5
Sn	Glanzzinn Culmo - Schlötter	1	15-30	0,5	0, 5, 1,5

3. Physikalisch-mechanische Eigenschaften des Systems Überzug/Grundmetall

3.1 Aussehen und Haftung

Bei der Weiterverarbeitung von bandbeschichtetem Halbzeug ist insbesondere neben einem dekorativen optischen Aussehen der Metalloberfläche eine gute Haftung der Schicht auf dem Grundmaterial zu fordern. Dies waren, wie bereits erwähnt, die Kriterien, unter denen die einzelnen Schichten hergestellt wurden.

Es ist bekannt und wurde durch Vorversuche bestätigt, daß sich der subjektiv empfundene, dekorative optische Eindruck einer Metalloberfläche nur unzureichend durch objektive Messungen, wie etwa des Reflexionsvermögens, erfassen läßt. Aus diesem Grunde wurden derartige Messungen nicht durchgeführt, und es sollen im folgenden nur einige kurze Bemerkungen zum Oberflächenzustand der beschichteten Bleche gemacht werden, die durch die in 3.3 behandelten Rasterelektronen-mikroskopischen Untersuchungsergebnisse gestützt werden:

Galvanotechnisch hergestellte Nickelüberzüge aus dem WATT¹s-Bad ergeben einen matten, aus einem Glanznickelbad ein hellglänzendes Aussehen. Aufgedampfte Nickelschichten sind in ihrem Aussehen mit den Glanznickelschichten vergleichbar und reproduzieren im wesentlichen den Glanz des Grundmetalls. Galvanisch hergestellte und im Aufdampfverfahren erzeugte Chromschichten weisen eine von den speziellen Arbeitsbedingungen abhängende glänzende oder mehr matt bläulich bis grau erscheinende Oberfläche auf. Aluminium-Aufdampfschichten können hellglänzend hergestellt werden, wobei dies, wie überhaupt beim Aufdampfverfahren, wesentlich von der Substrattemperatur abhängt. Wie Versuche unter Veränderung der Substrattemperatur gezeigt haben [14], ergeben sich bei niedrigeren Temperaturen von 80^o C bis 140^o C matte Schichten, desgleichen bei höheren Temperaturen von 460 bis 500^o C und im Bereich von 500 bis 700^o C graue Schichten. Mikroskopische und Röntgenuntersuchungen haben gezeigt, daß mit steigender Temperatur die Aluminiumkristallitgröße wächst und bei etwa 400^o C die Korngröße des Stahls erreicht. Anscheinend erfolgt in diesem Temperaturbereich, der zu spiegelblanken Schichten mit auch sonst guten mechanischen Eigenschaften führt, ein epitaktisches Wachstum der Aluminiumkristallite auf Ferritkörnern. Aluminiumschichten, die durch Zudosieren von Sauerstoff während des Bedampfungsvorganges hergestellt wurden, wiesen eine schwarz-dunkle Färbung auf. Aufgedampfte Titanschichten zeigten ein metallisch matt bis glänzendes Aussehen, wobei im wesentlichen wieder der Glanz des Grundmetalls reproduziert wurde. Im Aufdampfverfahren hergestellte Zinnschichten wiesen ein gleich glänzendes Aussehen auf wie galvanisch hergestellte Glanzzinnschichten, sofern sie nach dem Bedampfen mit dem Elektronenstrahl befächelt wurden und damit ein Aufschmelzen erfolgte. Ohne diese Nachbehandlung ergab sich ein mattes metallisches Aussehen, das durch die Silberbekeimungsschicht, die als verbesserter Haftgrund wirkt, in Richtung auf ein metallisches Aussehen verbessert wurde. Das Aufdampfen einer 50 % Cr und 50 % Ni enthaltenden Legierung führte zu einer im Glanz mit der Grundmetalloberfläche vergleichbaren Oberfläche mit bläulicher Färbung, die durch eine Chromanreicherung im Überzug bedingt ist.

Zur Prüfung der Haftfestigkeit eines metallischen Überzuges auf einem ebenfalls metallischen Grundmaterial gibt es eine Fülle im wesentlichen empirischer Prüfungsmöglichkeiten [15], jedoch keine universell aussagekräftige und wissenschaftlich gesicherte Meßmethode. Im folgenden wurde daher eine einfache Biegeprobe angewandt und, da als Grundmaterial Blech als Tiefziehquali-

tät gewählt worden war, zusätzlich ein Tiefungsversuch nach Erichsen (DIN 50 101) durchgeführt. Dieser Tiefungsversuch bietet gleichzeitig die Möglichkeit, eine Aussage über die Duktilität des Schichtsystems zu machen. Allgemein kann festgestellt werden, daß alle untersuchten metallischen Schichten, sowohl die aufgedampften als auch die galvanisch hergestellten, eine ausreichende Duktilität und Haftung aufwiesen. Bei den Tiefungsversuchen riß zuerst das Grundmaterial und als Folge davon die aufgebrauchte Schicht. Eine Ausnahme bildeten aus einem sehr viel Glanzbildner enthaltenden Elektrolyten abgeschiedene Nickelschichten, deren Tiefungsfiguren in Bild 4 dargestellt sind.

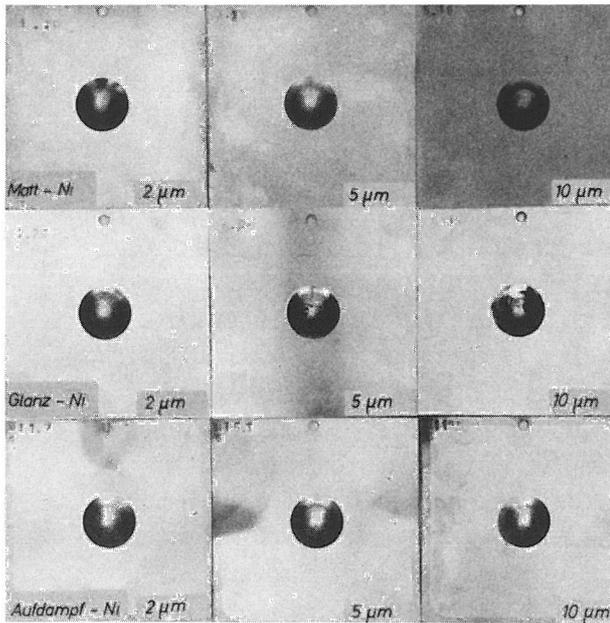


Bild 4
Tiefungsfiguren an verschiedenen aufgetragenen Ni-Schichten

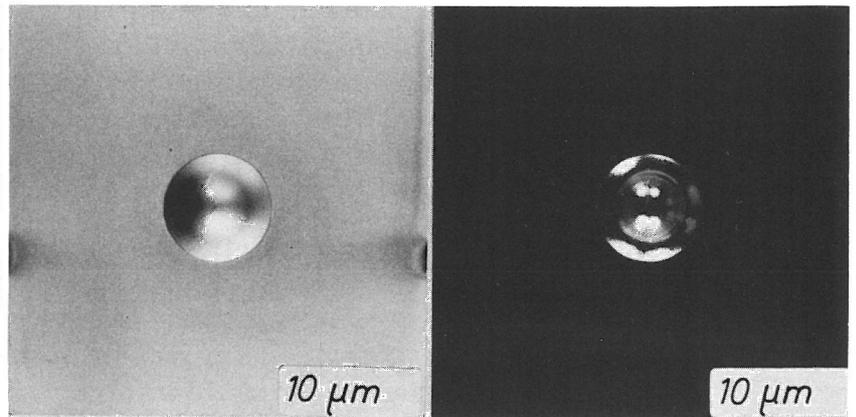


Bild 5
Tiefungsfiguren an Matt- und Glanznickelschichten

Im Gegensatz zu den Mattnickelschichten und den durch Aufdampfen hergestellten Nickelschichten erfolgte bei diesen Glanznickelschichten unabhängig von der Schichtdicke ein Aufplatzen des Überzuges vor dem Reißen des Grundmaterials. Eine Verminderung des Glanzbildnergehaltes im Elektrolyten führt jedoch zu Glanznickelschichten, deren Duktilität wie Bild 5 zeigt, durchaus mit der von Mattnickelschichten vergleichbar ist.

Aufgedampfte metallische Aluminiumschichten zeigten eine sehr gute Haftung, sofern sie im Temperaturbereich hergestellt wurden, der zu spiegelblank aussehenden Oberflächen führt. Wesentlich schlechtere Haftung zeigten Aluminiumschichten, die unter Zusatz von Sauerstoff aufgedampft wurden. Das gleiche gilt für aufgedampftes Aluminiumoxid Al_2O_3 . Die Haftfestigkeit von aufgedampften Zinnschichten konnte durch eine vor dem Aufdampfvorgang galvanotechnisch erfolgte Silberbekeimung sowie durch ein nach dem Aufdampfen erfolgtes Befächeln der Oberfläche mit dem Elektronenstrahl wesentlich verbessert werden. Durch letzteres wird die Zinnschicht aufgeschmolzen und durch die sich bildende Zinn-Eisen-Legierungsschicht ein guter Verbund zwischen Deckschicht und Grundmaterial erreicht.

Die Haftung aufgedampfter Chromschichten erwies sich als nicht so gut wie die galvanotechnisch abgeschiedener Schichten: Bei stärkerem Biegen bildeten sich feine, mit unbewaffnetem Auge gerade noch erkennbare Metallsplitter.

Titan-Überzüge bewiesen eine gute Haftung, sofern sie ein glänzendes Aussehen aufwiesen. Matt erscheinende Schichten platzten beim Biegeversuch vom Grundmetall ab.

3.2 Schichtdicke und Oberflächengeometrie

Für den Korrosionsschutz durch metallische Überzüge kommt der Bestimmung und Einhaltung von deren Dicke eine besondere Bedeutung zu, da die Zahl der Poren im Überzug angenähert exponentiell mit der Schichtdicke abnimmt.

Da insbesondere die hinreichend genaue Ermittlung der Dicke sehr dünner Schichten mit Schwierigkeiten verbunden ist, wurde in allen Fällen die Dickenmessung mit einem nach dem Michelson-Prinzip arbeitenden Auflicht-Interferenzmikroskop (Firma Leitz) durchgeführt. Daneben wurden stets, sofern möglich, Kontrollmessungen an metallographischen Querschliffen sowie mit Dickenmeßgeräten durchgeführt, deren Funktionsweise auf dem magnetisch-induktiven Verfahren (Permaskop - Firma Fischer) sowie auf dem elektrolytischen Ablöseverfahren (Kocour - Firma BFI-Elektronik) beruhten.

Die Interferenzmikroskope, zur Gruppe der optischen Feinmeßgeräte gehörend, erlauben zusätzlich die Bestimmung der Mikrogestalt von Oberflächen. An Hand von Stufen, die z. B. beim Aufdampfen durch Abdecken des zu bedampfenden Gegenstandes erzeugt werden oder die durch nachträgliches partielles Entfernen der aufgedampften Schicht entstehen, kann eine Schichtdickenbestimmung vorgenommen werden. Durch die Verwendung der Lichtwellenlänge als Meßnormal können außerordentliche Meßgenauigkeiten (etwa $\pm 0,03 \mu\text{m}$) erreicht werden. Die Messungen sind meßkraft- und berührungsfrei und benötigen, liegen die Lichtquelle und Lichtfilter fest, keinerlei Eichung während des Betriebes, da diese durch den Abstand der Interferenzlinien zueinander gegeben sind.

Zum besseren Verständnis sollen zunächst einige kurze Bemerkungen zum Meßprinzip gemacht werden: Die kohärenten Strahlen einer monochromatischen Lichtquelle treffen im Interferenzmikroskop auf ein Strahlenteilerprisma mit einer halbverspiegelten Schicht. Ein Teil der Strahlen läuft durch den Strahlenteiler hindurch, wird an einem in seiner Ebene verstellbaren Spiegel reflektiert und kehrt zum Strahlenteiler zurück. Der andere Teil der Lichtstrahlen gelangt nach Reflexion am Strahlenteiler zur Prüfoberfläche und von dort wieder zum Strahlenteiler wo beide Strahlenanteile interferieren und die Interferenzfiguren im Okular sichtbar werden. Bei Verwendung von Weißlicht statt des monochromatischen Lichtes werden nur die Wellenlinien gleicher Wellenlänge entsprechend verstärkt oder verringert. Der Rest ist ein Gemisch der übrigen Lichtwellenlängen, so daß die Interferenzstreifen hierbei farbig erscheinen.

Zur Auswertung von Interferenzaufnahmen sei kurz auf folgendes Schema eingegangen (Bild 6):

Die Darstellung zeigt Interferenzstreifen mit einer Streifenauslenkung an einer Stufe, die z. B. durch Abdeckung beim Aufdampfen einer Schicht entstanden ist. Die Höhe d der Zwischenstufe wird nach der Gleichung

$$d = d' \cdot \frac{\lambda}{2}$$

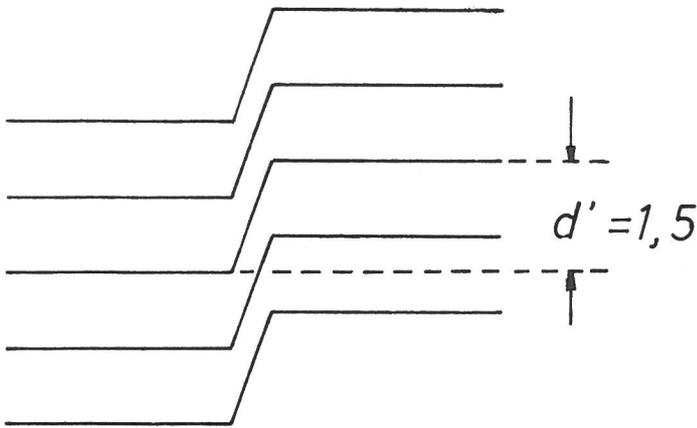


Bild 6
Schematische Interferenz-
figur einer Stufe

bestimmt, wobei d' die relative Streifenauslenkung und λ die Wellenlänge des verwendeten Lichtes darstellen. Im angegebenen Beispiel beträgt die Streifen- auslenkung $1,5 \cdot$ den Streifenabstand. Bei der in den Versuchen verwendeten monochromatischen Lichtquelle der Wellenlänge $\lambda = 0,548 \mu\text{m}$ beträgt die Höhe der Stufe und damit die Schichtdicke

$$d = 1,5 \cdot \frac{0,548}{2} = 0,411 \mu\text{m}$$

Das für die Bedampfung aus wirtschaftlich-technischen Gründen verwendete Blech wies eine Oberflächengeometrie auf, die mit einer Apfelsinenhaut verglichen werden kann. Die Bilder 7 und 8 zeigen die Interferenzerscheinungen des Grundmaterials im Weißlicht und bei monochromatischer Beleuchtung. Die Interferenzlinien vermitteln ein deutliches Bild der Oberflächengeometrie, erscheinen jedoch zur Messung der Dicke aufgebrachtener Schichten nur wenig geeignet. Aus diesen Gründen wurden polierte Proben beim Aufdampfvorgang und bei der Elektrokristallisation so mitbeschichtet, daß eine Übereinstimmung der Schichtdicke mit den Originalproben gewährleistet war.

Zur weiteren Erläuterung zeigen die Bilder 9 und 10 die Interferenzbilder an einer $0,47 \mu\text{m}$ hohen Stufe aus Aluminium in Weißlicht und bei Verwendung von monochromatischem Licht. Im Weißlicht ist auch bei Schwarz-Weiß-Wiedergabe deutlich die unterschiedliche Intensität der Interferenzlinien zu erkennen (Bild 9). Die jeweils in der rechten Bildhälfte vorhandene Aluminiumschicht weist zahlreiche Poren auf. An der Aufnahme im monochromatischen Licht kann, verglichen mit der Anzahl der Streifen in der Weißlichtaufnahme, die relative Streifenauslenkung abgelesen werden.

In den Bildern 11 und 12 ist wiederum bei Weißlicht und monochromatischem Licht das Interferenzbild beim Auftreten einer Zwischenschicht zu erkennen, wie sie beim zeitlich nacheinander erfolgten Aufdampfen von zwei Aluminiumschichten entstanden ist. Da die zur Schicht b gehörende zweite Stufe nahezu senkrecht abfällt, kann nur aus der Farbintensität die Zusammengehörigkeit der Interferenzlinien bestimmt werden. Die Messung ergibt, daß die erste Stufe einer Schichtdicke von $0,96 \mu\text{m}$ und die zweite Stufe der Dicke von $0,55 \mu\text{m}$ entspricht.

Das Beispiel einer durch Ablösung erzeugten Stufe zeigt Bild 13 (Weißlicht) und Bild 14 (monochromatisches Licht). Als Materialkombination wurde hier Glanznickel (rechte Bildhälfte) auf dem unpolierten Stahlgrundmaterial aufgetragen. Die

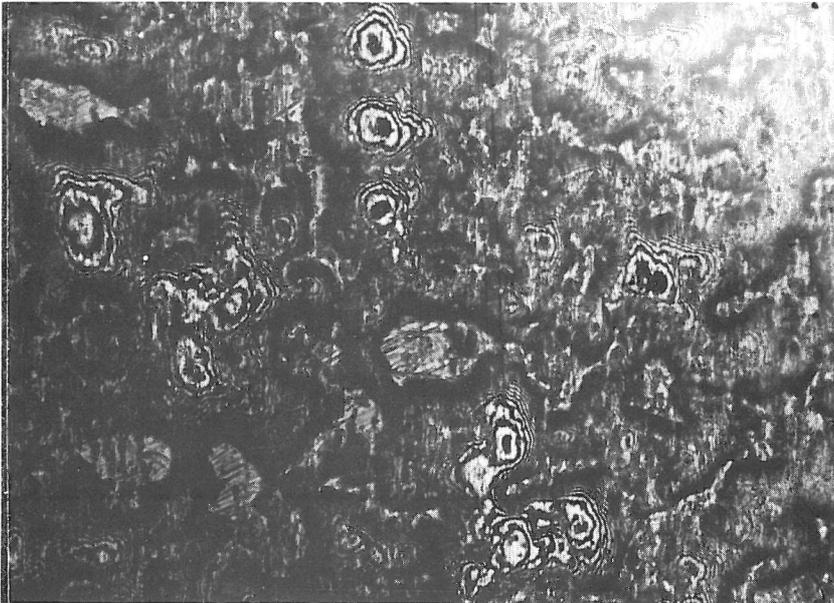


Bild 7
Interferenzbild der Grund-
metalloberfläche in weißem
Licht



Bild 8
Interferenzbild der Grund-
metalloberfläche in Licht
der Wellenlänge
 $\lambda = 0,548 \mu\text{m}$

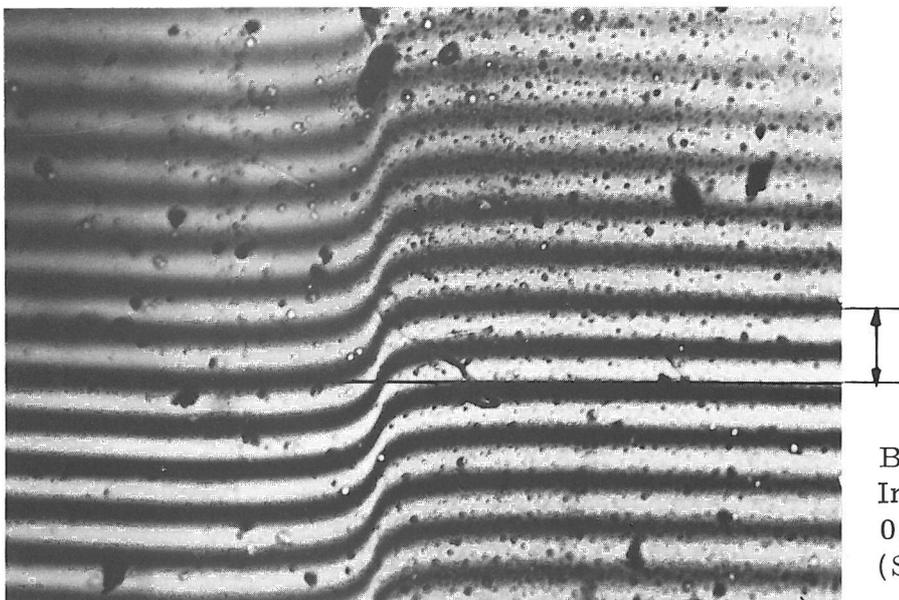


Bild 9
Interferenzbild einer
 $0,47 \mu\text{m}$ dicken Al-Schicht
(Stufe) in weißem Licht

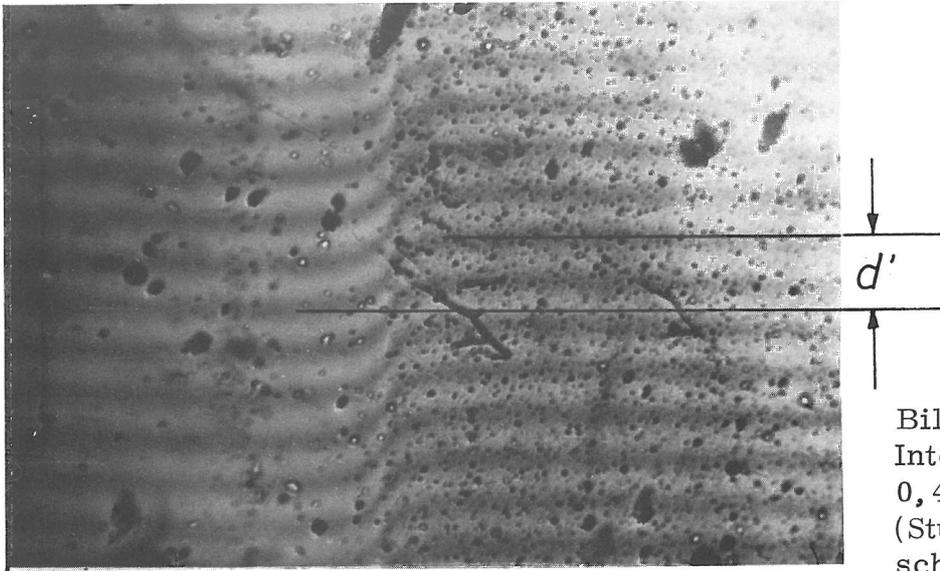


Bild 10
Interferenzbild einer
 $0,47 \mu\text{m}$ dicken Al-Schicht
(Stufe) in monochromati-
schem Licht

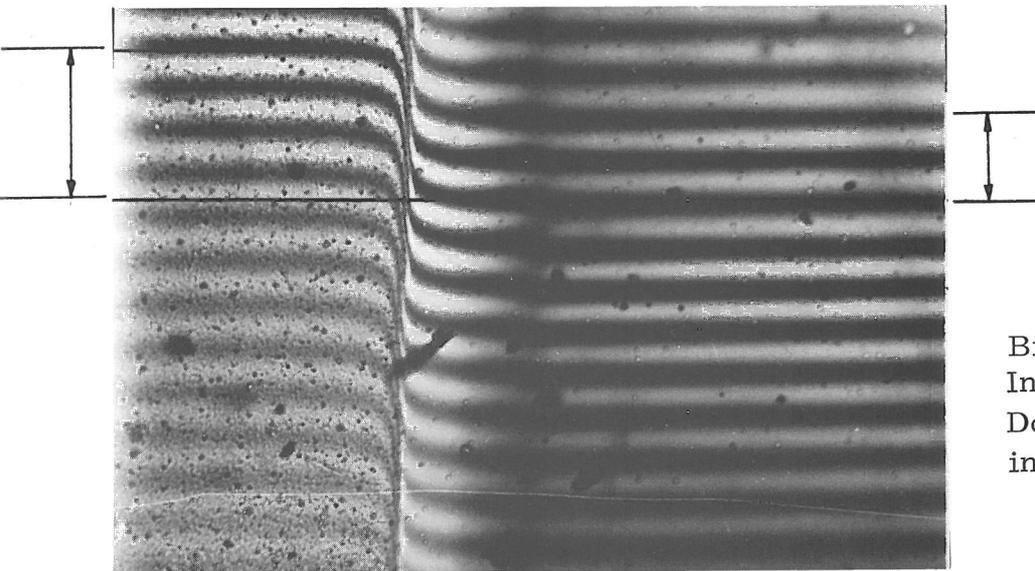


Bild 11
Interferenzbild einer
Doppelschicht (a und b)
in weißem Licht

Schicht a | Schicht b

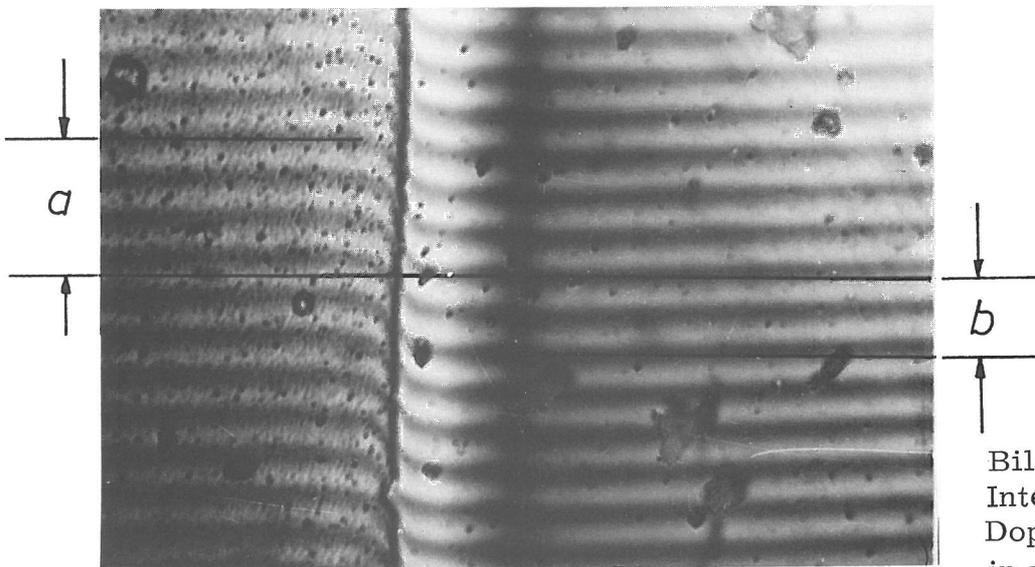


Bild 12
Interferenzbild einer
Doppelschicht (a und b)
in monochromatischem Licht

Schicht a | Schicht b

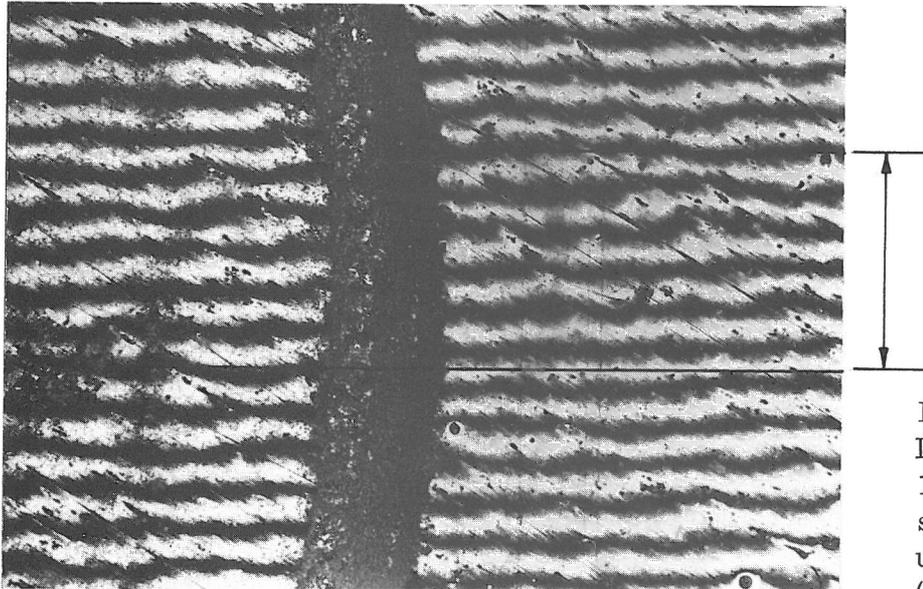


Bild 13
Interferenzbild einer
1,51 μm dicken Nickel-
schicht a (Stufe) auf dem
unpolierten Grundmetall
(Weißlichtaufnahme)

Schicht a

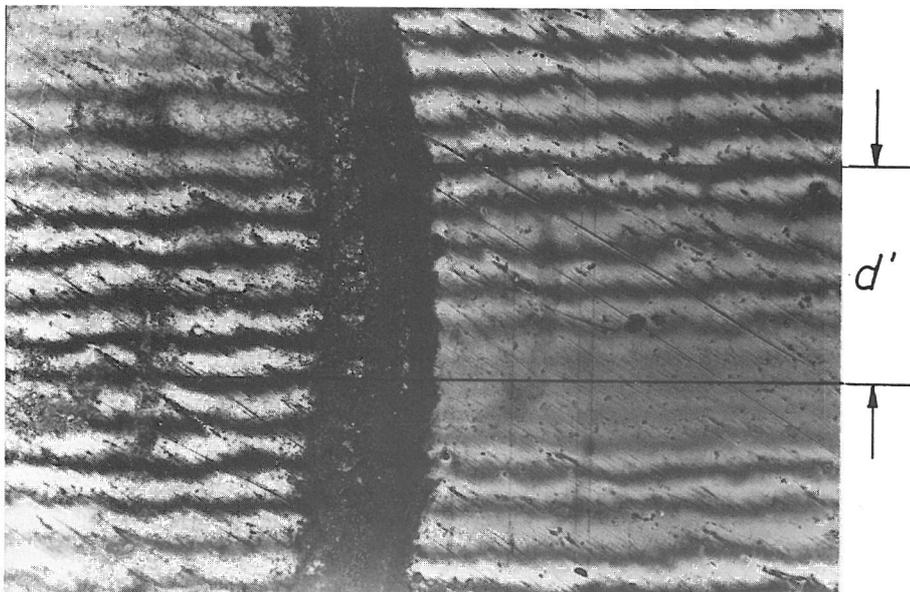


Bild 14
Interferenzbild einer
1,51 μm dicken Nickel-
schicht a (Stufe) auf dem
unpolierten Grundmetall
(monochromatisches
Licht)

Schicht a

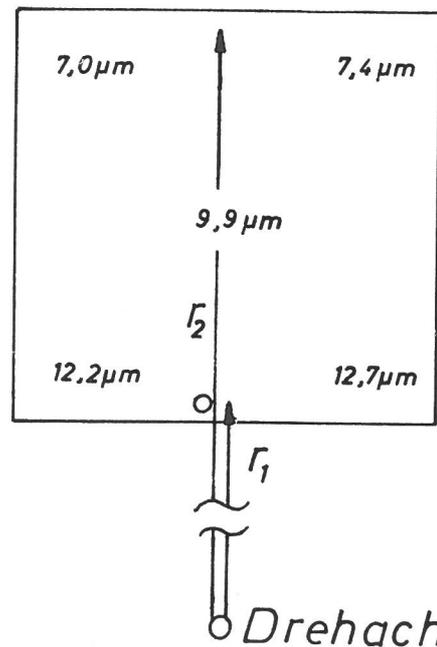


Bild 15
Schichtdickenverteilung aufgedampfter
Schichten

Die Dicke der Nickelschicht beträgt $1,51 \mu\text{m}$. Die Form der Interferenzlinien zeigt gleichzeitig, daß die große Rauhtiefe der Grundmetalloberfläche durch die Glanznickelschicht teilweise eingeebnet wurde (siehe zum Vergleich Bild 7).

Die Verteilung der Schichtdicken im Aufdampfverfahren hergestellter Überzüge sei kurz am Beispiel einer im Mittel $10 \mu\text{m}$ dicken Nickelschicht aufgezeigt (Bild 15).

Die mit der Bohrung versehene Blechkante wurde auf dem Drehteller in der Aufdampfanlage stets so positioniert, daß sie der Drehachse am nächsten war und somit die geringste Umfangsgeschwindigkeit aufwies. Bei konstanter Aufdampftrate und Drehgeschwindigkeit des Tellers führt dies zwangsläufig zu einer erhöhten Schichtdicke dieses Bereiches gegenüber den anderen Oberflächenbereichen. Dementsprechend verhalten sich die Umfangsgeschwindigkeiten bzw. der jeweilige Umfang der zu r gehörenden Oberflächenbereiche umgekehrt proportional zur Dicke der Aufdampfschichten.

$$r_2 = 128,8 \text{ cm (entferntester Punkt)}$$

$$r_1 = 73,1 \text{ cm (nächster Punkt)}$$

$$d_2 = 7,3 \mu\text{m (Schichtdicke bei } r_2 \text{)}$$

$$d_1 = 12,5 \mu\text{m (Schichtdicke bei } r_1 \text{)}$$

$$1,76 = \frac{r_2}{r_1} \approx \frac{d_1}{d_2} = 1,71$$

Eine gleichmäßigere Verteilung der Schichtdicke über die gesamte Probenoberfläche wäre nur durch eine zusätzliche Drehung jeder Probe um ihren Mittelpunkt zu erreichen gewesen. Zur Auswertung wurde daher bei allen Versuchen nur der mittlere Probenbereich herangezogen, auf den sich auch alle Mittelwerte der Schichtdicken beziehen.

Eine Überprüfung der Schichtdicke von Aufdampfschichten durch Wägung führte in einigen Fällen zu dem Schluß, daß für die Schichten die spezifische Dichte des kompakten Metalls nicht erreicht wird. So wurde im Falle unter Sauerstoffeinfluß aufgedampfter Aluminiumschichten eine um ca. 30 % verringerte spezifische Dichte der Aufdampfschicht gefunden.

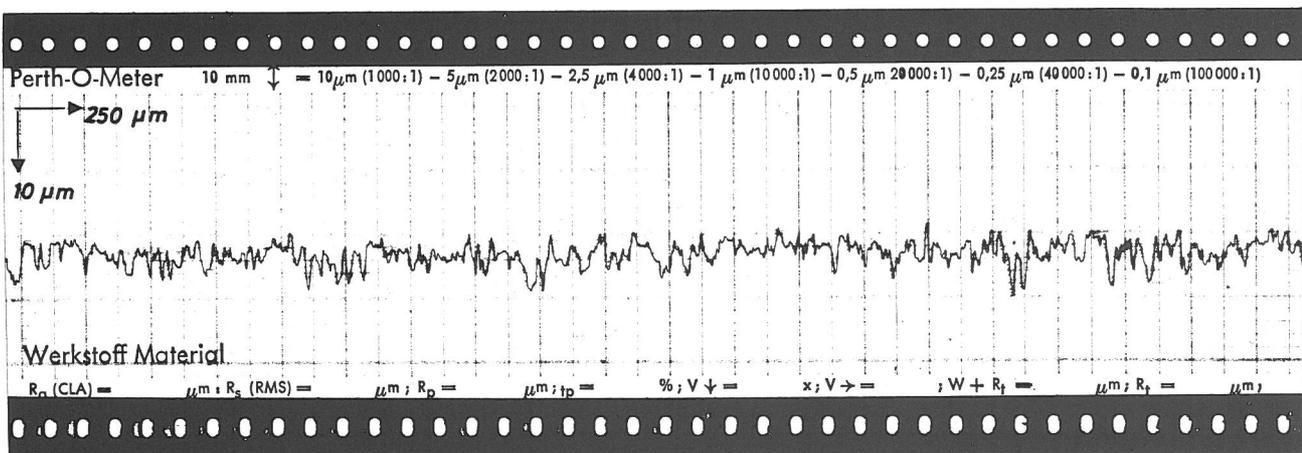
Die Dickenverteilung der galvanisch abgeschiedenen Metallüberzüge ergab über die Probenoberfläche wesentlich gleichmäßigere Werte. In Abhängigkeit vom Streuvermögen der Elektrolyte zeigte sich auf Grund der an den Rändern erhöhten Feldstärke eine gegenüber der Blechmitte erhöhte Schichtdicke, die jedoch höchstens 10 % erreichte.

Zur Charakterisierung der Oberflächengeometrie des Grundmaterials und der Überzüge wurden Rauheitsmessungen mit Hilfe des nach dem Tastschnittverfahren arbeitenden Gerätes Perth-0-Meter durchgeführt. Es wurde hierbei das Pendeltastsystem T 25 (Diamantradius $2 \mu\text{m}$) eingesetzt, der Meßweg betrug 25 mm bei einem cut off (Wellenbegrenzer) von $7,5 \text{ mm}$. Registriert wurden die Rauhtiefe R_t , der arithmetische Mittenrauhwert R_a sowie die Summe aus der Welligkeit und der Rauhtiefe $W + R_t$. Für den Fall des Stahlgrundmaterials sowie jeweils $10 \mu\text{m}$ dick aufgebrachtener Mattnickel-, Glanznickel- und Aufdampfnickelschichten sind die Mittelwerte in μm in der folgenden Zusammenstellung angegeben:

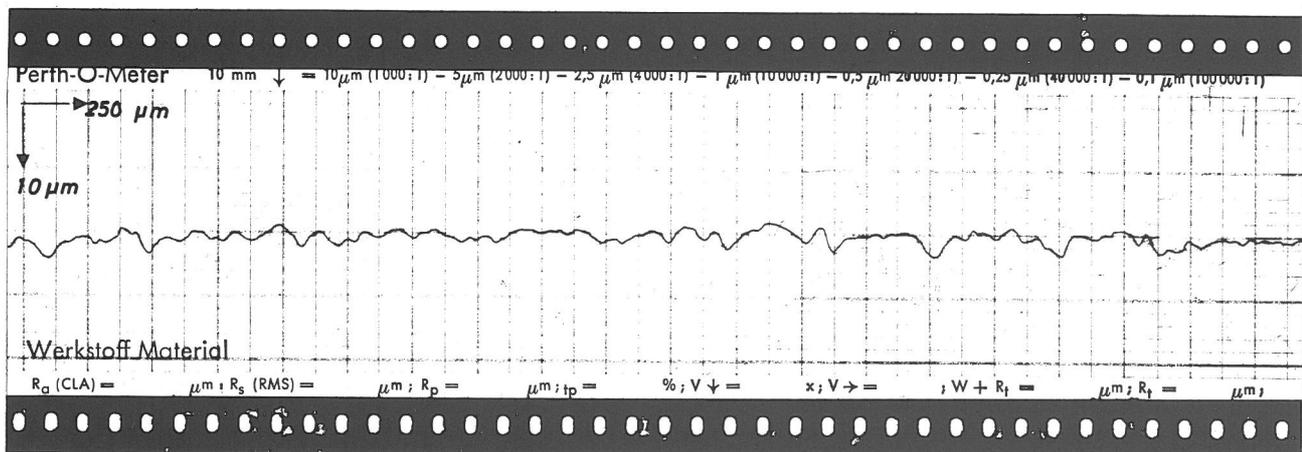
Probe	St 1303	S c h i c h t e n		
		Mattnickel	Glanznickel	Aufdampfnickel
$W + R_t$	9,0	12,5	8,9	9,2
R_t	7,4	7,8	6,4	6,8
R_a	1,4	1,8	1,3	1,5

Hieraus geht hervor, daß im Falle der Glanznickelschicht eine leichte Einebnung des Oberflächenprofils erzielt wird. Bei der Aufdampfschicht bleibt dieses Profil etwa erhalten und im Falle der Mattnickelschicht erfolgt eine Aufrauhung der Oberfläche, worauf noch im Zusammenhang mit der Diskussion von Raster-elektronen-mikroskopischen Untersuchungen (3.3) eingegangen wird.

Zur Veranschaulichung dieser Messungen wird im folgenden Bild 16 noch ein-mal das Oberflächenprofil einer geschliffenen Stahlprobe der Rauhtiefe $R_t = 10 \mu\text{m}$ im Originalzustand und nach Beschichten mit einer Glanznickelschicht, wobei die Rauhtiefe auf $R_t = 7,4 \mu\text{m}$ verringert wird, gegenübergestellt. Die Vergrößerung in Richtung des Tastschnittes beträgt wie angegeben 250, während die Profilüberhöhung 25fach ist.



Geschliffene Stahlprobe $R_t = 10,0 \mu\text{m}$



Geschliffene Stahlprobe + 20 μm Glanznickel $R_t = 7,4 \mu\text{m}$

Bild 16

Oberflächenprofile einer geschliffenen Stahloberfläche und nach Abscheiden einer Glanznickelschicht

3.3 Morphologie der Überzüge

Es ist bekannt, daß die Schichtstruktur, das optische Aussehen und die Korrosionsbeständigkeit metallischer Überzüge in einem engen Zusammenhang stehen [6]. Zur Ermittlung der Oberflächenstruktur wurden Rasterelektronen-mikroskopische Untersuchungen durchgeführt, während die Untersuchung der Schichtstruktur am metallographischen Querschliff erfolgte, die in einzelnen Fällen durch Anwendung der Mikrosonde ergänzt wurde.

Die in Bild 17 in 200facher Vergrößerung gezeigte Oberfläche des Grundmaterials St 1303 gibt deutlich den schon mit bloßem Auge sichtbaren Eindruck einer Apfelsinhautstruktur wieder. Die 2000fache Vergrößerung (Bild 18) zeigt Risse und Löcher in der Oberfläche.

Das galvanotechnische Aufbringen einer 10 µm dicken Mattnickelschicht führt schon in 200facher Vergrößerung (Bild 19) sichtbar zu einer Aufrauhung der Oberfläche, die bereits meßtechnisch durch Oberflächen-Tastschnittuntersuchungen ermittelt wurde (3.2). Diese Aufrauhung wird besonders eindrucksvoll in 2000- und 5000facher Vergrößerung wiedergegeben (Bild 20 und 21).

Demgegenüber zeigen 10 µm dick abgeschiedene Glanznickelschichten bereits in 200facher (Bild 22) und in 2000facher Vergrößerung (Bild 23) eine deutliche Abrundung der Oberflächengeometrie des Grundmetalls.

Im Falle der 10 µm dicken Nickelaufdampfschicht wird im wesentlichen das Grundmetallprofil reproduziert (Bild 24) und bei 2000facher Vergrößerung (Bild 25) erkennbar sowie in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Oberflächentastschnittuntersuchungen leicht aufgeraut.

Die Untersuchung 5 µm dick galvanisch abgeschiedener Chromschichten zeigt bei 200facher Vergrößerung (Bild 26) wiederum im wesentlichen eine Reproduzierung der Grundmetallgeometrie, während bei 2000facher (Bild 27) und 5000facher Vergrößerung (Bild 28) eine deutlich sichtbare Abrundung der Formen auftritt sowie das von galvanischen Chromüberzügen bekannte Rißnetzwerk erkennbar wird.

Im Aufdampfverfahren erzeugte Chromschichten (Bild 29) zeigen bei höheren Vergrößerungen (Bilder 30 und 31) eine deutlich feine wabenartige Struktur, wobei das oben erwähnte Rißnetzwerk nicht mehr auftritt.

Mit einer Dicke von 11 µm aufgedampfte Aluminiumüberzüge (Bild 32) zeigen insbesondere bei 2000facher Vergrößerung (Bild 33) und 5000facher Vergrößerung (Bild 34) wiederum eine wabenartige, allerdings im Vergleich zu den Chromaufdampfschichten gröbere Struktur. Diese Struktur steht auch in Übereinstimmung mit dem stark Farbstoffe und ähnliche Substanzen adsorbierenden Verhalten dieser Schichten.

Die Oberflächenstruktur von 11 µm dick aufgedampften Titanschichten zeigen in 200facher sowie in 2000facher Vergrößerung die Bilder 35 und 36. Es ist deutlich eine Ähnlichkeit zu den galvanisch abgeschiedenen Chromüberzügen erkennbar, wobei die von den Chromschichten bekannten, charakteristischen Risse fehlen.

Galvanisch hergestellte 1,5 µm dicke Zinnschichten zeigen eine im Vergleich zur Grundmetalloberfläche kaum veränderte Geometrie (Bild 37 und 38).

Im Aufdampfverfahren hergestellte 5 µm dicke Zinnschichten, die beim Bedampfen mit bloßem Auge sichtbar aufgeschmolzen sind, zeigen in 200facher

Vergrößerung eine sehr gleichmäßige, ebene Oberfläche (Bild 39). Die 5000fache Vergrößerung (Bild 40) zeigt jedoch, daß der Abkühlungsprozeß nicht überall einheitlich verlaufen ist, da in kleineren Oberflächenbereichen eine stark kristalline Struktur aufgewachsen ist.

Das Aufdampfen 1,5 μm dicker Schichten, die mit bloßem Auge betrachtet, nicht aufgeschmolzen sind, zeigt eine deutliche Inselbildung (Bilder 41 und 42). Die Untersuchung eines Oberflächenbereiches (Bild 43) mit der Mikrosonde auf den Zinngehalt (Bild 44) und den Eisengehalt (Bild 45) beweist, daß die Inseln aus Zinn und die verbleibende Oberfläche vom Stahlgrundmaterial dargestellt werden.

Die Wirkung einer Silberbekeimungsschicht vor dem Aufdampfen einer 1,5 μm dicken Zinnschicht zeigen die Bilder 46 und 47. Im Vergleich zu den Bildern 41 und 42, in denen die Zinnschichten ohne die Silberbekeimungsschicht dargestellt sind, wird anschaulich, daß die Inselbildung offensichtlich nicht so ausgeprägt erfolgt, sondern die Oberfläche zusammenhängender mit Zinn bedeckt ist. Wie bereits oben bemerkt, führt die Silberbekeimung zu einer verbesserten Haftung der Zinnschicht auf dem Stahlgrundmaterial und zu einem helleren metallischen Aussehen der Schicht.

Die Oberfläche einer 4,5 μm dick aufgedampften Chrom-Nickel-Legierung zeigt in 200facher Vergrößerung Bild 48. Es wird im wesentlichen die Geometrie der Grundmetalloberfläche reproduziert.

Zur Ermittlung des strukturellen Schichtaufbaus und der Eigenschaften im Bereich des Übergangs Grundmetall/Deckschicht wurden metallographische Querschliffe angefertigt und lichtmikroskopisch untersucht. Bild 49 zeigt den Schliff einer Mattnickelschicht mit den bekannten, bereits aus den Rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen zu vermutenden senkrecht zur Grundmetalloberfläche verlaufenden Korngrenzen. Nach den in der Galvanotechnik üblichen Vorstellungen erfolgt die Kristallisation also im sogenannten "feldorientierten Texturtyp" (FT-Typ). Im Gegensatz hierzu zeigen Glanznickelschichten (Bild 50) eine lamellare Struktur, die durch die Inhibition und die dadurch bedingte Abscheidungskinetik zustande kommt.

Der Querschliff einer Nickelaufdampfschicht zeigt demgegenüber eine große Zahl stark ausgeprägter Korngrenzen, die senkrecht zur Grundmetalloberfläche verlaufen (Bild 51). Nach der Terminologie der Galvanotechnik erfolgt also auch bei der Aufdampfschicht eine Kristallisation, die dem FT-Typ nahesteht. Dieser Schichtaufbau scheint unabhängig vom Schichtmaterial für im Aufdampfverfahren aufgebraute Überzüge und damit also für das Verfahren selbst signifikant zu sein. Deutliche Hinweise hierfür liefern die Querschliffbilder weiterer Aufdampfschichten, wie dies für den Fall eines Aluminiumüberzuges in Bild 52 sowie für den Fall eines Titanüberzuges in Bild 53 dargestellt ist. Die stark ausgebildeten Korngrenzen und der damit verbundene Eindruck einer Schichtporigkeit ist um so stärker ausgeprägt, je weiter die Aufdampfparameter von den als "ideal" erarbeiteten entfernt sind. Deutlich wird dies am Bild einer Titanaufdampfschicht, die im Gegensatz zur glänzenden Probe aus Bild 53 mit einem matten Aussehen aufgedampft wurde (Bild 54).

Diese strukturellen Unterschiede im Schichtaufbau zwischen galvanotechnisch und im Aufdampfverfahren erzeugten metallischen Schichten, wie sie auch besonders deutlich wurden im Falle der Rasterelektronenmikroskopischen Bilder

von Nickel- und Chromschichten, erscheinen besonders bemerkenswert. Sie stehen in Übereinstimmung mit Untersuchungen aus dem Bereich der Mikroelektronik, wo das unterschiedliche Verhalten verschiedenartig hergestellter Goldleiterbahnen von besonderem Interesse ist [16, 17].

Zur Klärung der Frage, ob es bei der Beschichtung des Stahlgrundmetalls mit den verschiedenen Überzugsmetallen zu einer Legierungsbildung gekommen ist, wurde an metallographischen Querschliffen die Elementverteilung mit Hilfe der Mikrosonde untersucht. Wie im Falle der durch Elektrokristallisation erzeugten Schichten, bei denen ohnehin durch das Herstellungsverfahren keine Legierungsbildung zu erwarten ist, zeigten auch alle im Aufdampfverfahren hergestellten Systeme Grundmetall/Überzug keine Legierungsbildung. Stellvertretend für diese Untersuchungsergebnisse ist im Falle einer Aluminiumschicht die Elementverteilung des Aluminiums und des Eisens (Al-K α - und Fe-K α -Strahlung) längs der Phasengrenze Grundmetall/Überzug in Bild 55 angegeben. (Im angegebenen Dickenmaßstab ist die Aluminiumschicht bei 32,5 μm beendet. Daran schließt mit fortlaufendem Maßstab die zur Präparation des Querschliffs verwendete Einbettmasse, ein Epoxidharz, an. Die in diesem Bereich auftretenden Aluminium- und Eisengehalte rühren daher, daß Aluminium- und Eisenpartikel beim mechanischen Polieren in den zwischen der Aluminiumschicht und der nicht ganz dicht anliegenden Einbettmasse befindlichen Spalt transportiert wurden.) Diese Aussage steht in Übereinstimmung mit anderen Untersuchungen, nach denen etwa bei 540 $^{\circ}$ C eine Fe $_2$ Al $_5$ -Legierungsschicht gebildet wird [12], die unzureichende Gebrauchseigenschaften aufweist. Für diesen Fall wird berichtet [14], daß bei Faltversuchen zur Prüfung der Haftfestigkeit bereits nach 1 bis 3 Faltungen eine Ablösung der Aluminiumschicht an der Grenze der Aluminiumlegierung stattfindet, während diese auf dem Stahl verständlicherweise gut haftet (Faltprobe \pm 90 $^{\circ}$, Radius 1,5 mm). Demgegenüber löst sich eine unter optimalen Aufdampfbedingungen hergestellte Aluminiumschicht, die, wie im vorliegenden Fall, ein helles und glänzendes Aussehen aufweist und von keiner Legierungsbildung gekennzeichnet ist, bei Faltversuchen bis zum Bruch des Stahls nicht ab. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den Aussagen der durchgeführten und oben besprochenen Tiefungsversuche.

Im Falle der aufgedampften aus 50 % Nickel und 50 % Chrom bestehenden Legierung wurde entsprechend den unterschiedlichen Verdampfungsraten mit Hilfe der Mikrosonde eine Zusammensetzung der aufgedampften Schicht mit etwa 20 % Nickel und 80 % Chrom festgestellt.

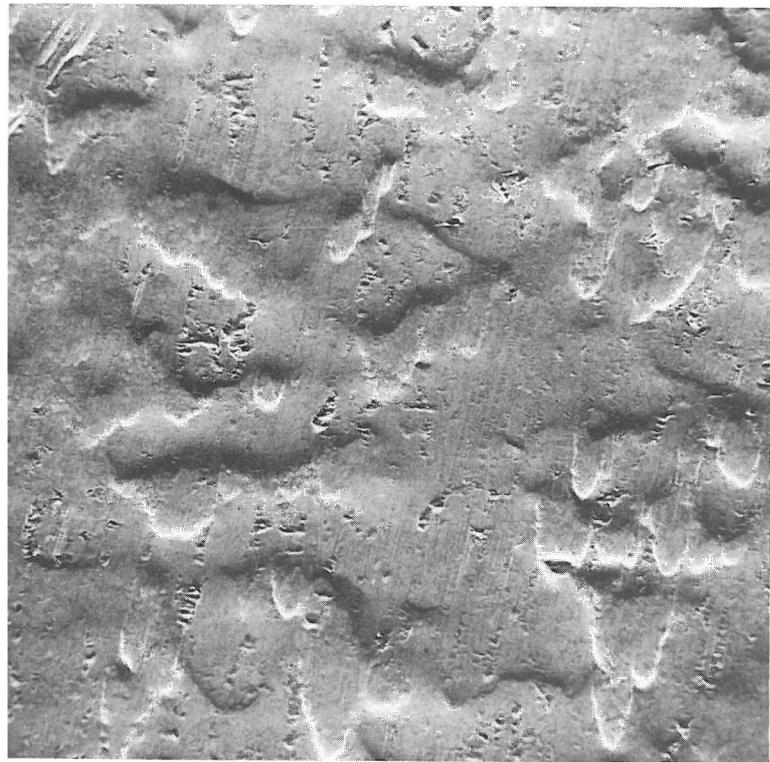


Bild 17
REM-Aufnahme des
Grundmaterials;
Vergrößerung 200 : 1

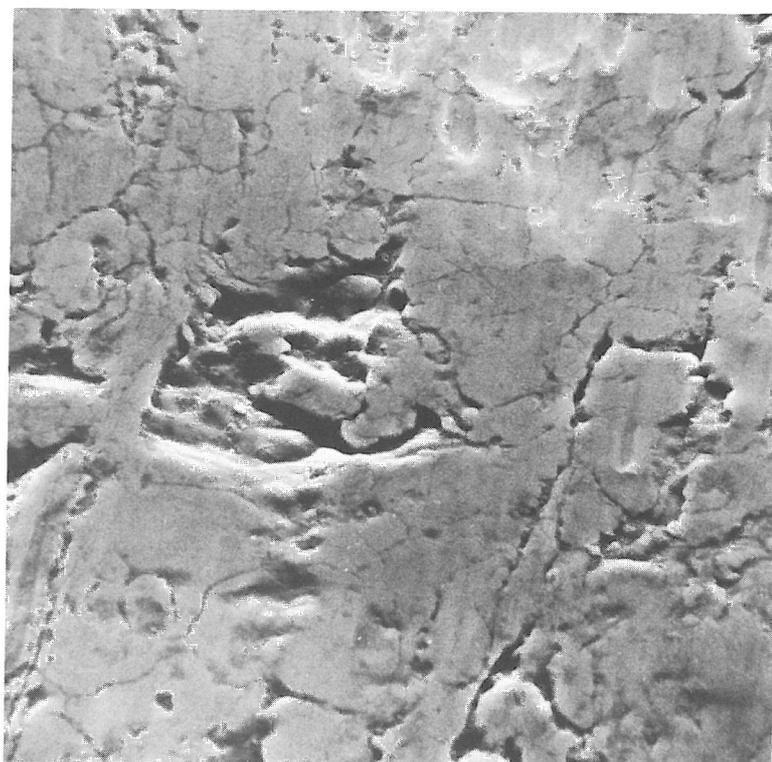


Bild 18
REM-Aufnahme des
Grundmaterials;
Vergrößerung 2000 : 1



Bild 19
REM-Aufnahme einer
Mattnickel-Oberfläche
(Dicke 10 μm);
Vergrößerung 200 : 1

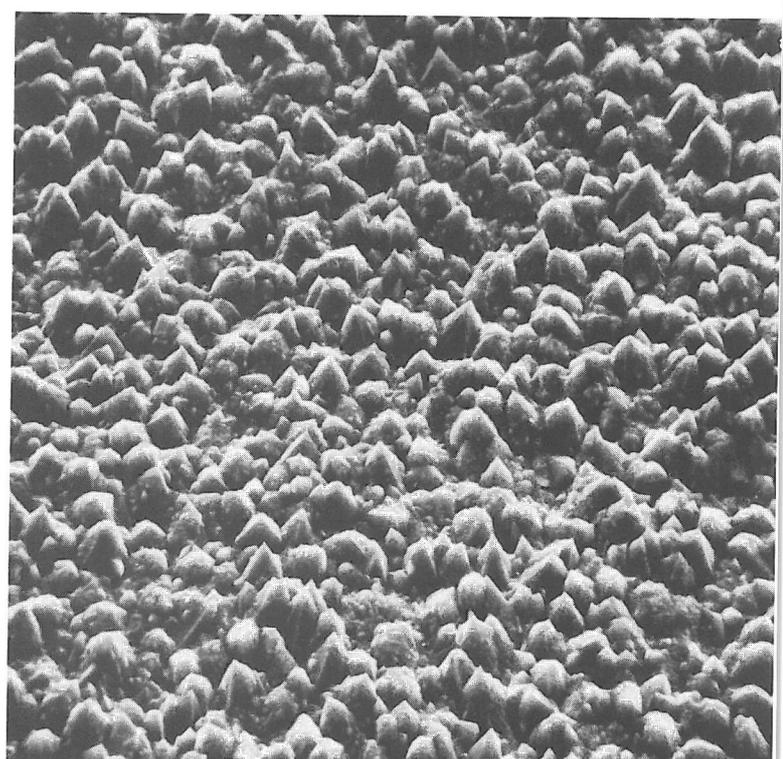


Bild 20
REM-Aufnahme einer
Mattnickel-Oberfläche
(Dicke 10 μm);
Vergrößerung 2000 : 1

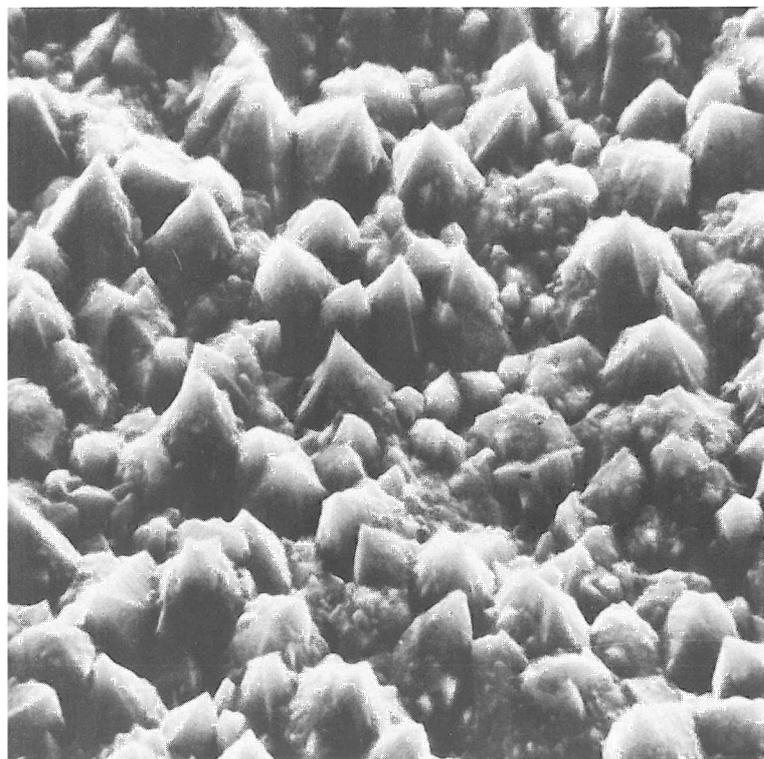


Bild 21
REM-Aufnahme einer
Mattnickel-Oberfläche
(Dicke 10 μm);
Vergrößerung 5000 : 1

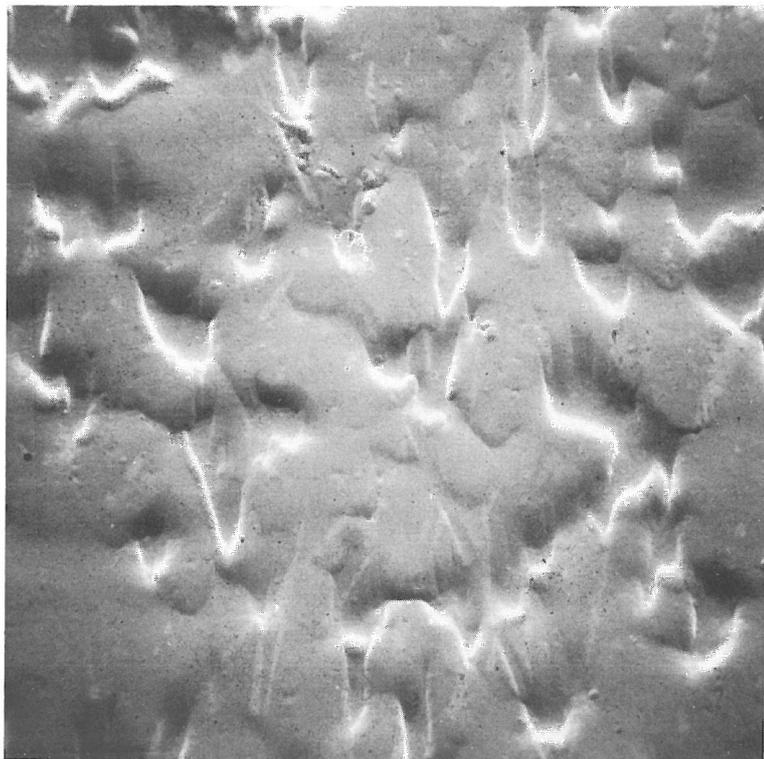


Bild 22
REM-Aufnahme einer
Glanznickel-Oberfläche
(Dicke 10 μm);
Vergrößerung 200 : 1

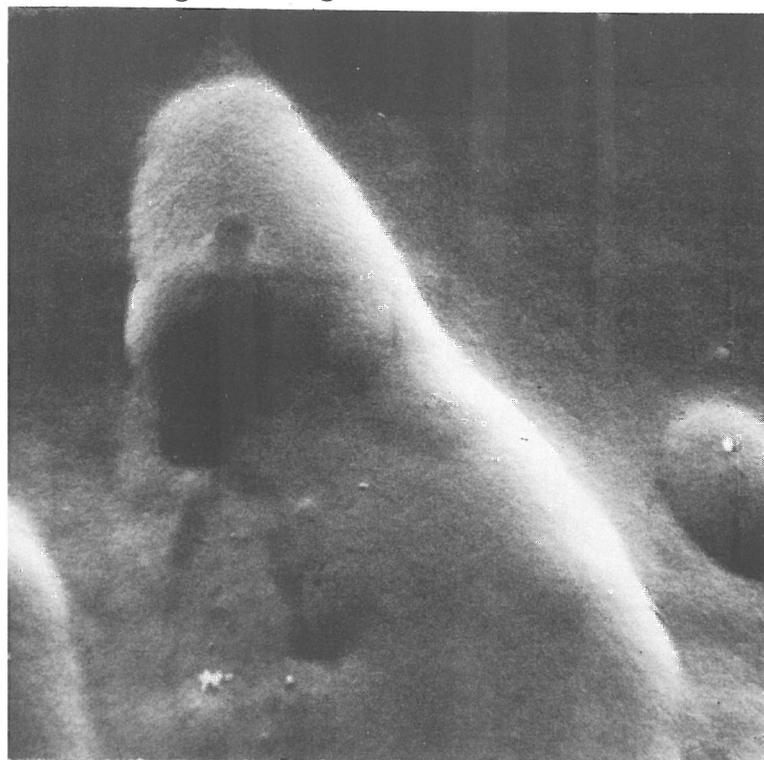


Bild 23
REM-Aufnahme einer
Glanznickel-Oberfläche
(Dicke 10 μm);
Vergrößerung 2000 : 1



Bild 24
REM-Aufnahme einer
Nickel-Aufdampfschicht
(Dicke 10 μm);
Vergrößerung 200 : 1



Bild 25
REM-Aufnahme einer
Nickel-Aufdampfschicht
(Dicke $10\ \mu\text{m}$);
Vergrößerung 2000 : 1

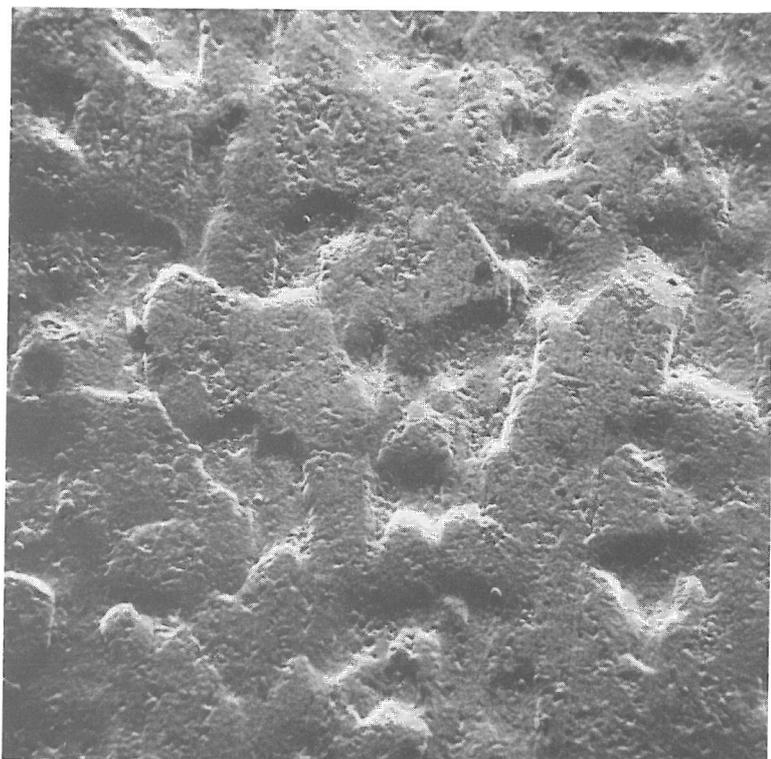


Bild 26
REM-Aufnahme einer
galvanischen Chrom-
schicht (Dicke $5\ \mu\text{m}$);
Vergrößerung 200 : 1

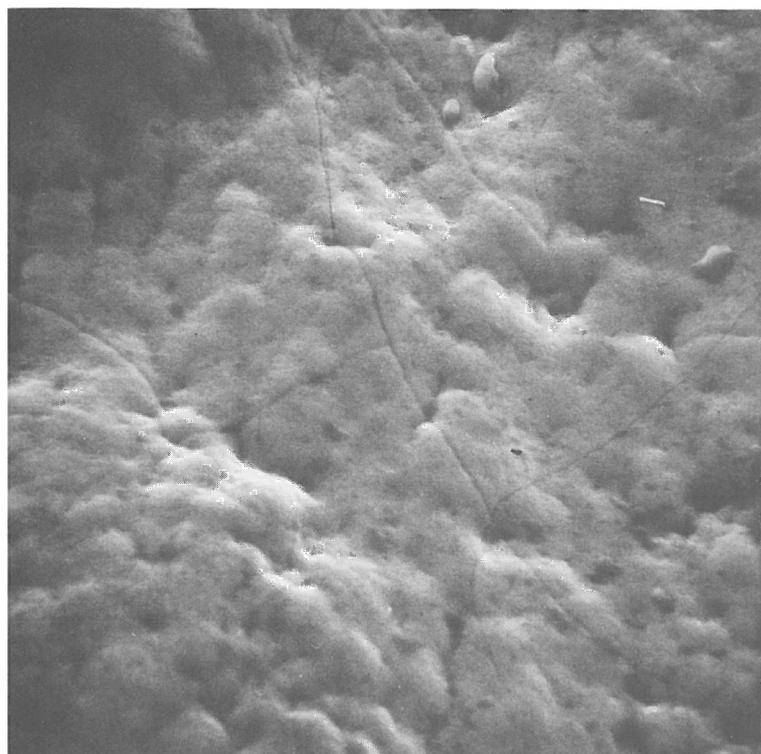


Bild 27
REM-Aufnahme einer
galvanischen Chrom-
schicht (Dicke $5\ \mu\text{m}$);
Vergrößerung 2000 : 1

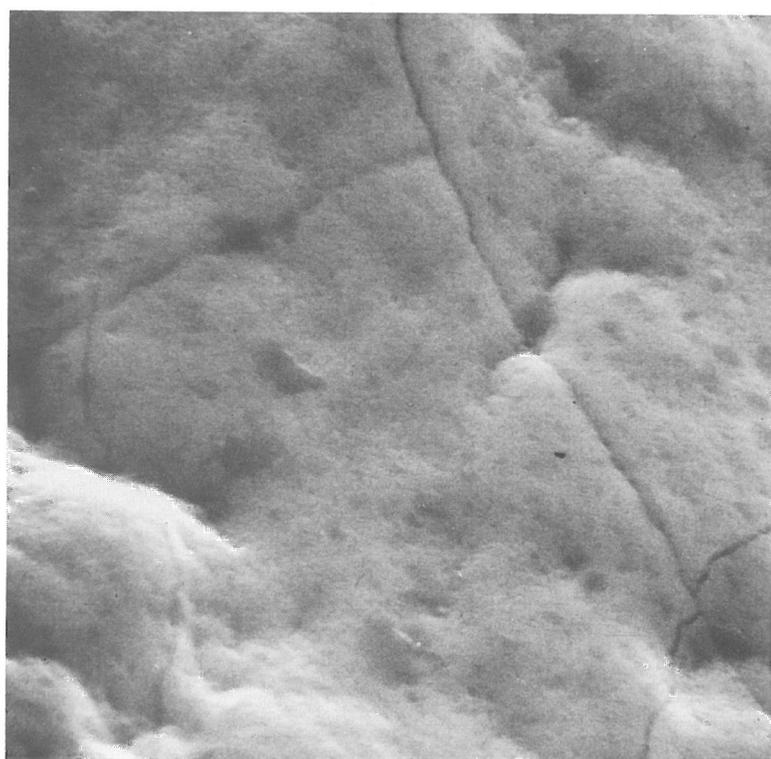


Bild 28
REM-Aufnahme einer
galvanischen Chrom-
schicht (Dicke $5\ \mu\text{m}$);
Vergrößerung 5000 : 1



Bild 29
REM-Aufnahme einer
Chrom-Aufdampfschicht
(Dicke 5 μm);
Vergrößerung 200 : 1

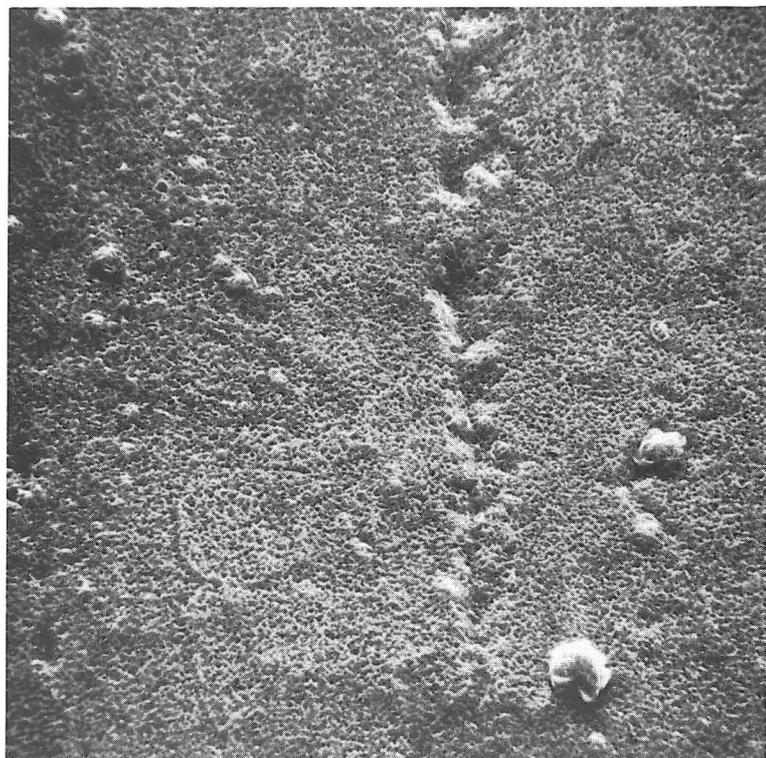


Bild 30
REM-Aufnahme einer
Chrom-Aufdampfschicht
(Dicke 5 μm);
Vergrößerung 2000 : 1

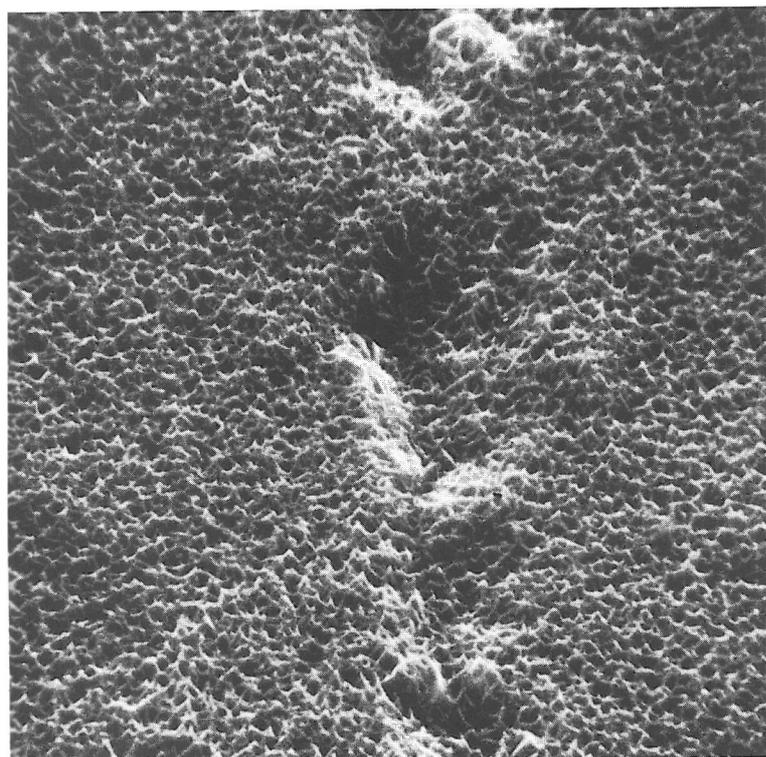


Bild 31
REM-Aufnahme einer
Chrom-Aufdampfschicht
(Dicke 5 μm);
Vergrößerung 5000 : 1

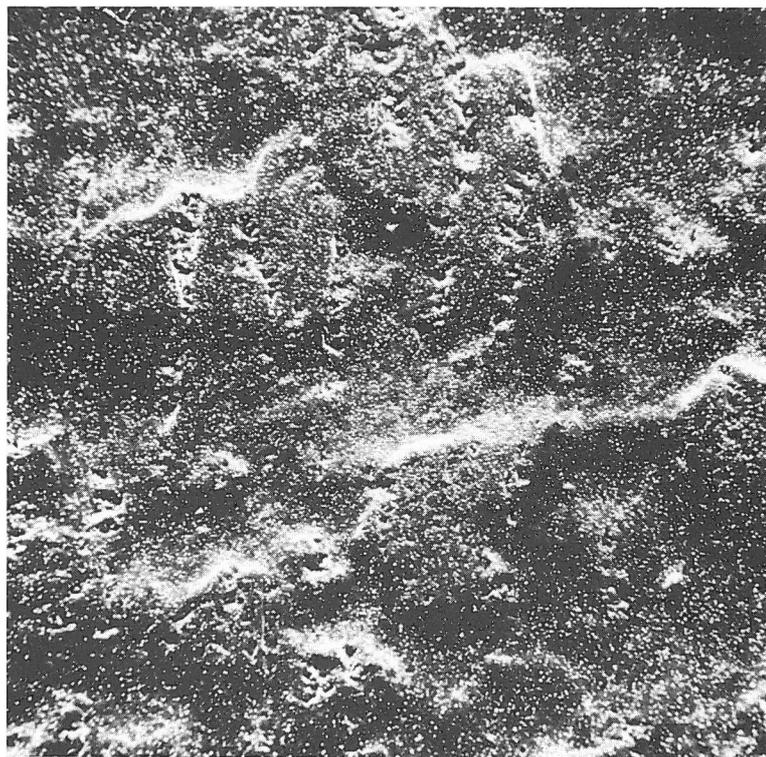


Bild 32
REM-Aufnahme einer
Aluminium-Aufdampf-
schicht (Dicke 11 μm);
Vergrößerung 200 : 1

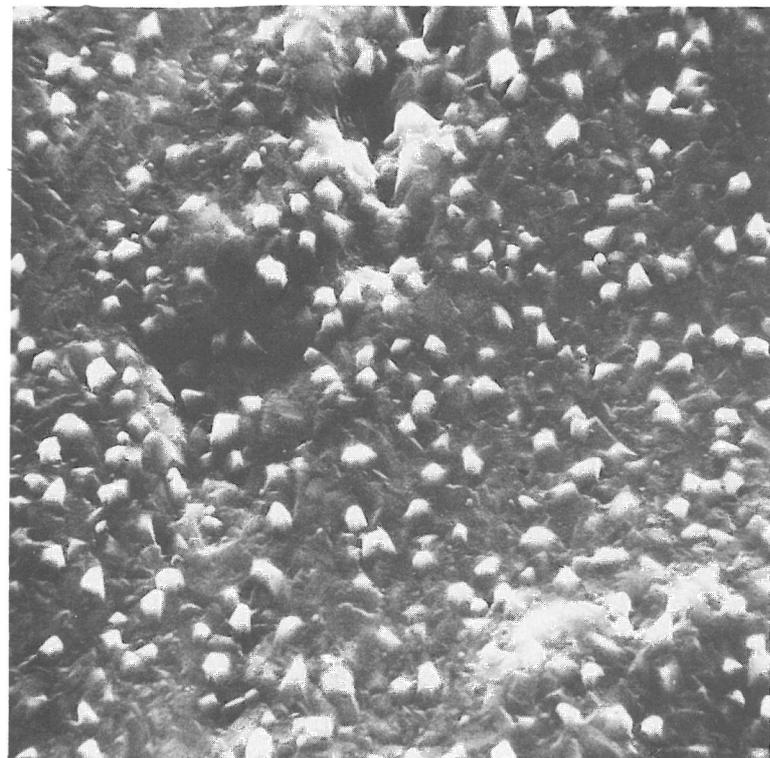


Bild 33
REM-Aufnahme einer
Aluminium-Aufdampf-
schicht (Dicke $11 \mu\text{m}$);
Vergrößerung 2000 : 1

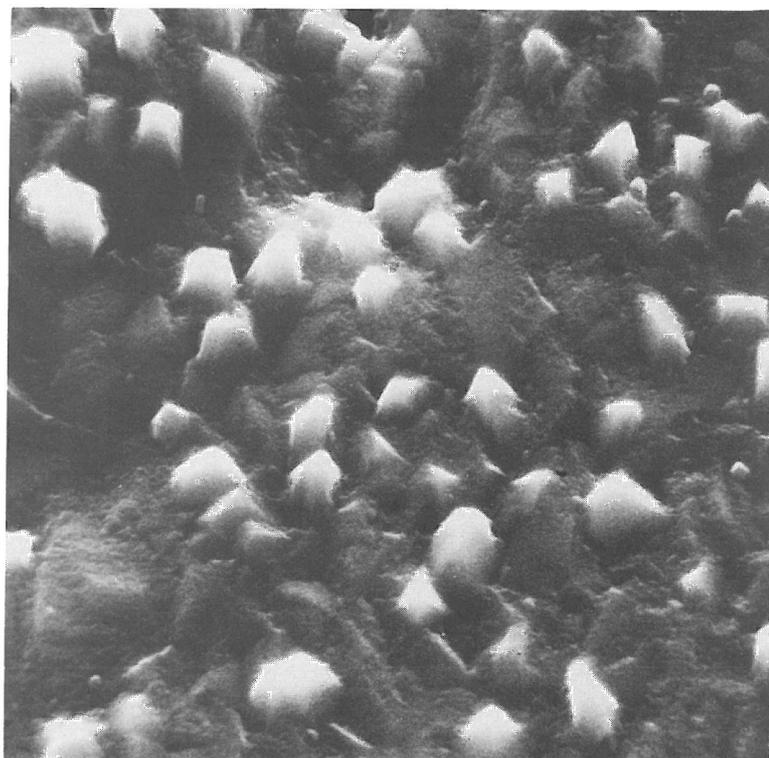


Bild 34
REM-Aufnahme einer
Aluminium-Aufdampf-
schicht (Dicke $11 \mu\text{m}$);
Vergrößerung 5000 : 1

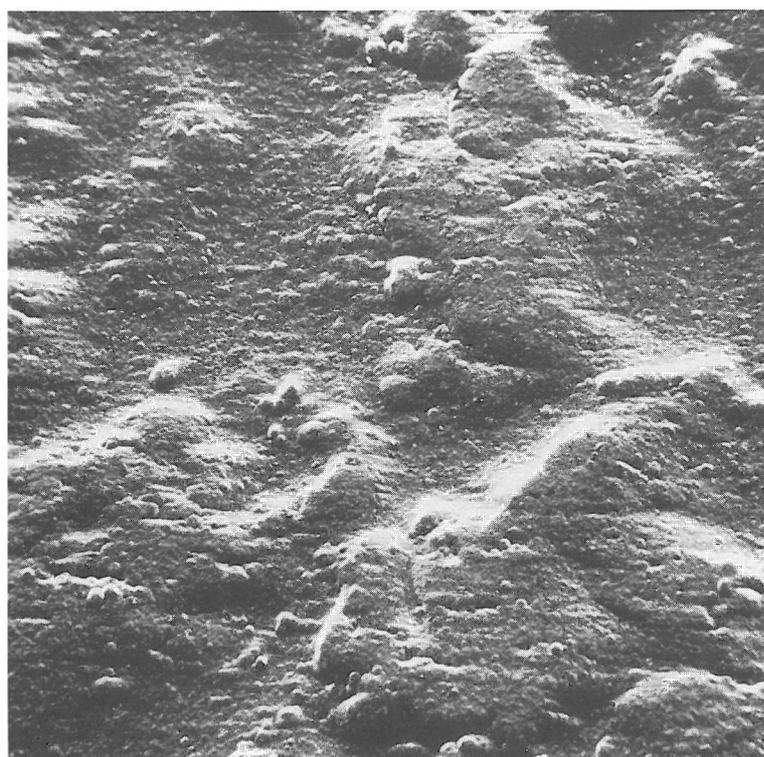


Bild 35
REM-Aufnahme einer
Titan-Aufdampfschicht
(Dicke $11 \mu\text{m}$);
Vergrößerung 200 : 1

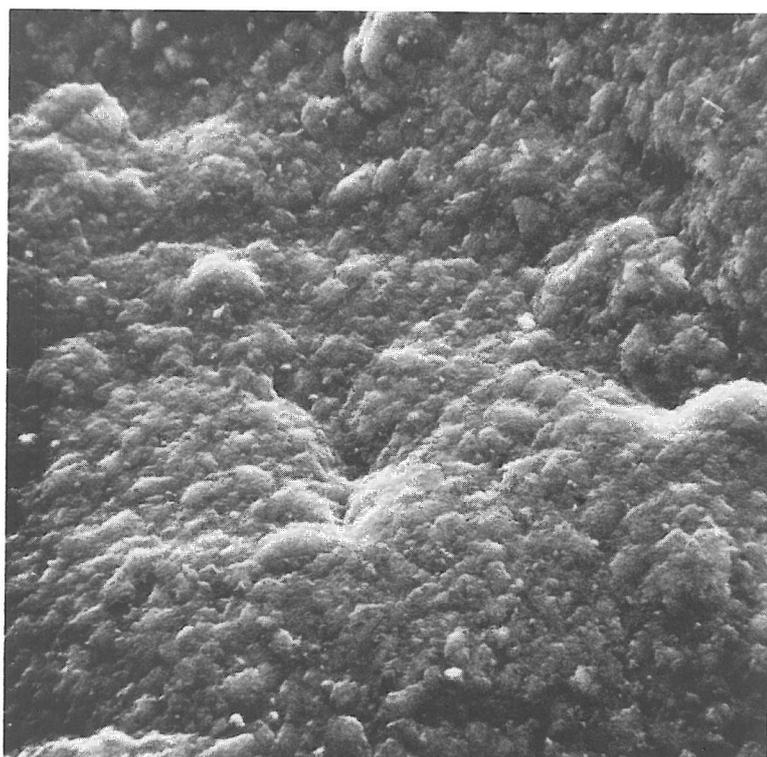


Bild 36
REM-Aufnahme einer
Titan-Aufdampfschicht
(Dicke $11 \mu\text{m}$);
Vergrößerung 2000 : 1

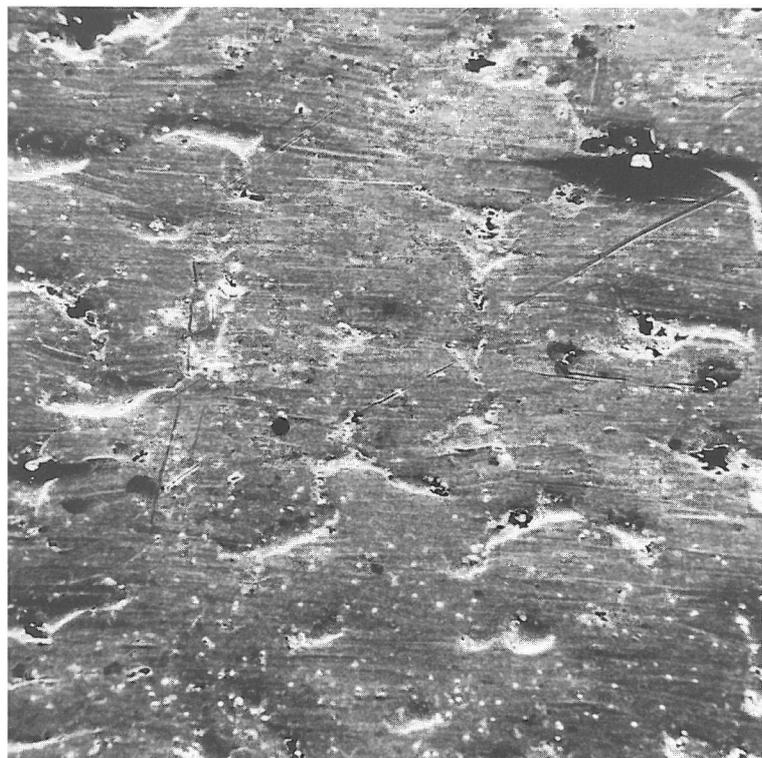


Bild 37
REM-Aufnahme einer
galvanischen Zinn-Ober-
fläche (Dicke $1,5 \mu\text{m}$);
Vergrößerung 200 : 1

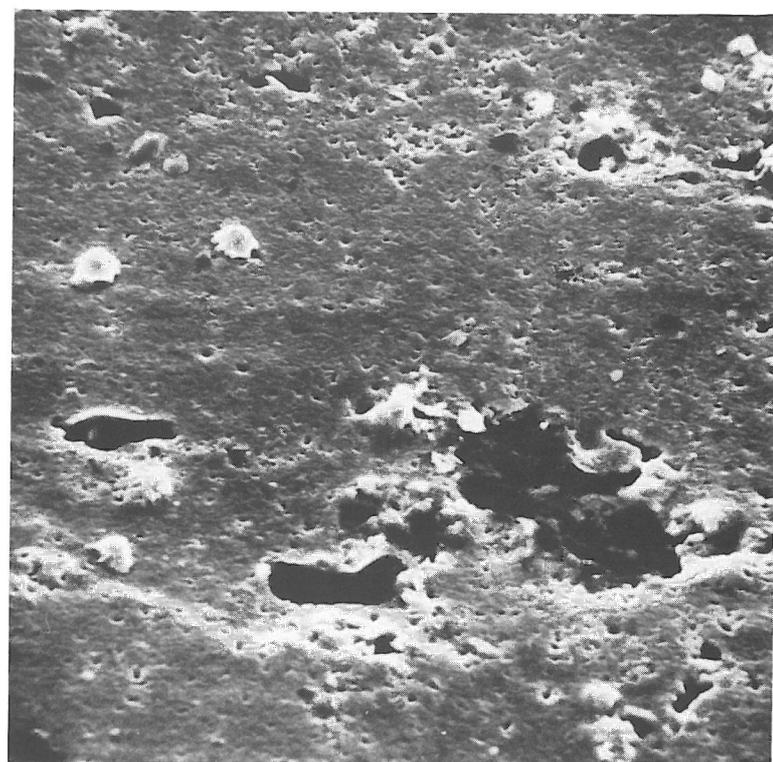


Bild 38
REM-Aufnahme einer
galvanischen Zinn-Ober-
fläche (Dicke $1,5 \mu\text{m}$);
Vergrößerung 2000 : 1



Bild 39
REM-Aufnahme einer
Zinn-Aufdampfschicht
(Dicke $5 \mu\text{m}$);
Vergrößerung 200 : 1

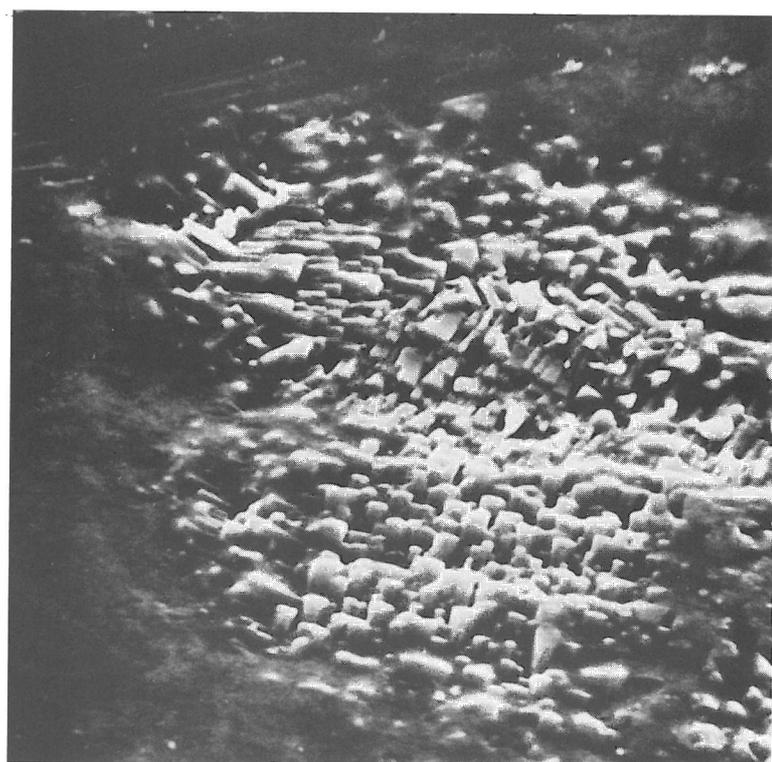


Bild 40
REM-Aufnahme einer
Zinn-Aufdampfschicht
(Dicke $5 \mu\text{m}$);
Vergrößerung 5000 : 1

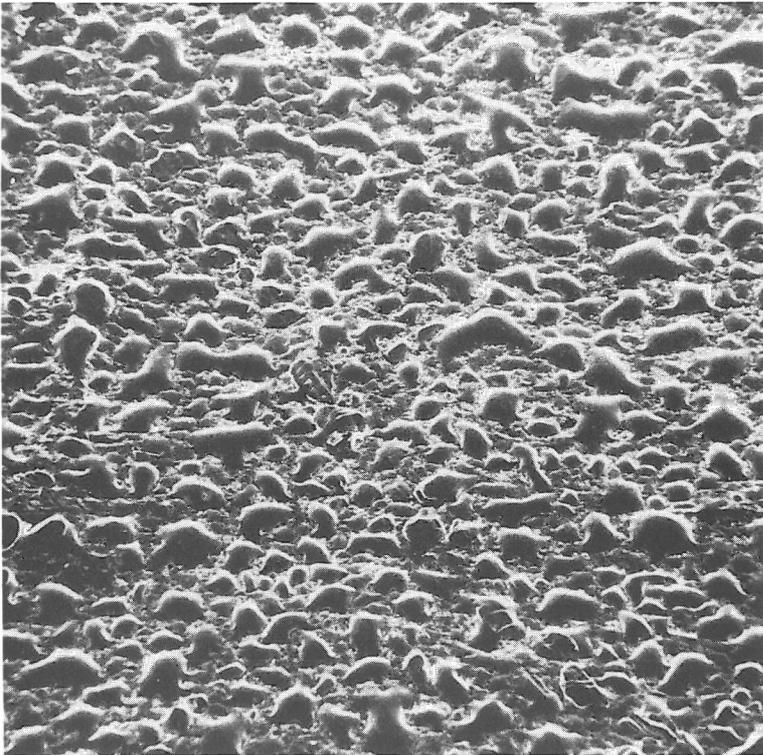


Bild 41
REM-Aufnahme einer
Zinn-Aufdampfschicht
(Dicke $1,5 \mu\text{m}$);
Vergrößerung 200 : 1

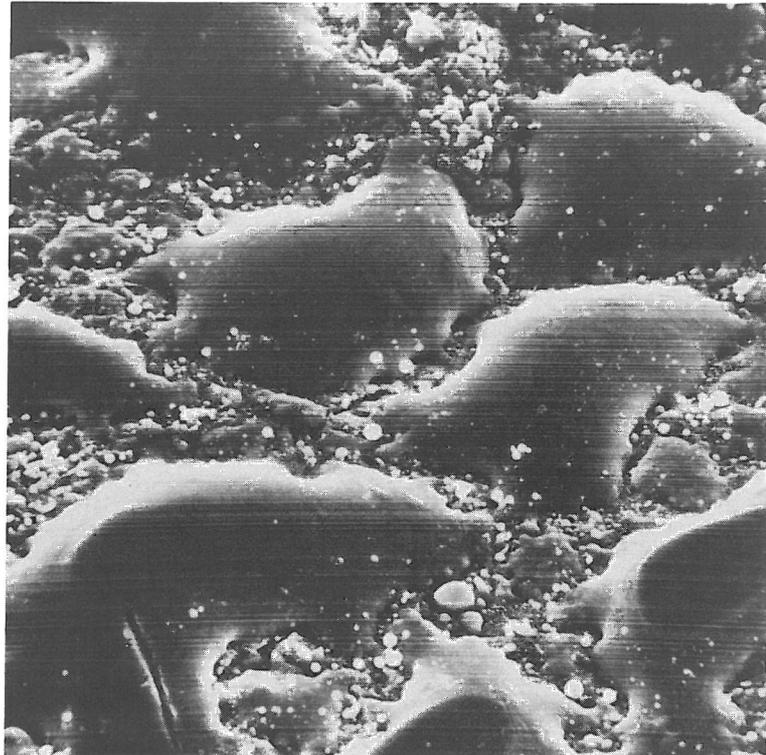


Bild 42
REM-Aufnahme einer
Zinn-Aufdampfschicht
(Dicke $1,5 \mu\text{m}$);
Vergrößerung 2000 : 1

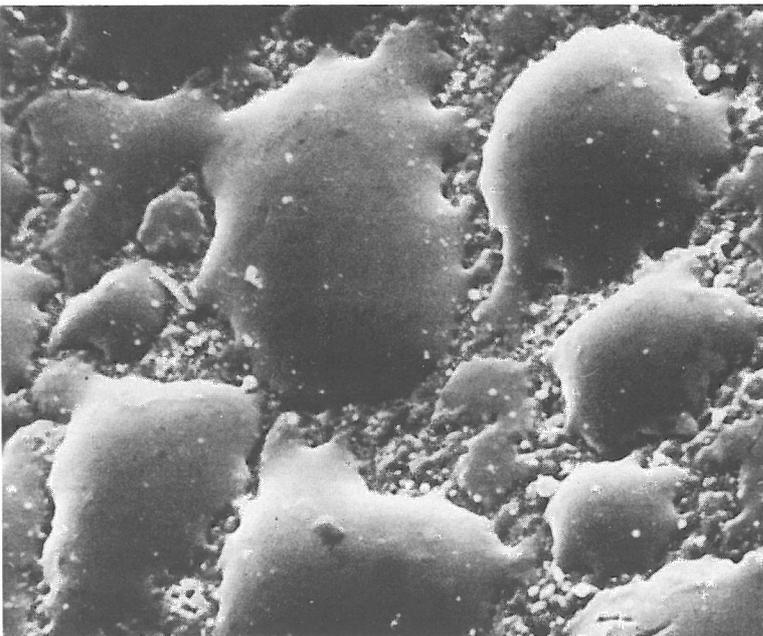


Bild 43
REM-Aufnahme einer
Zinn-Aufdampfschicht
(Dicke $1,5 \mu\text{m}$);
Vergrößerung 1600 : 1

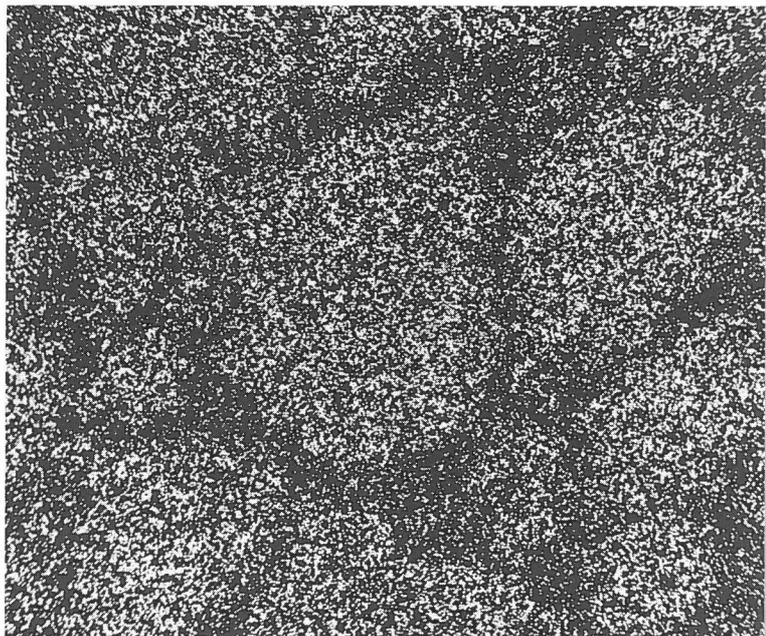


Bild 44
Zinn-Oberfläche
von Bild 43
(Mikrosonde)

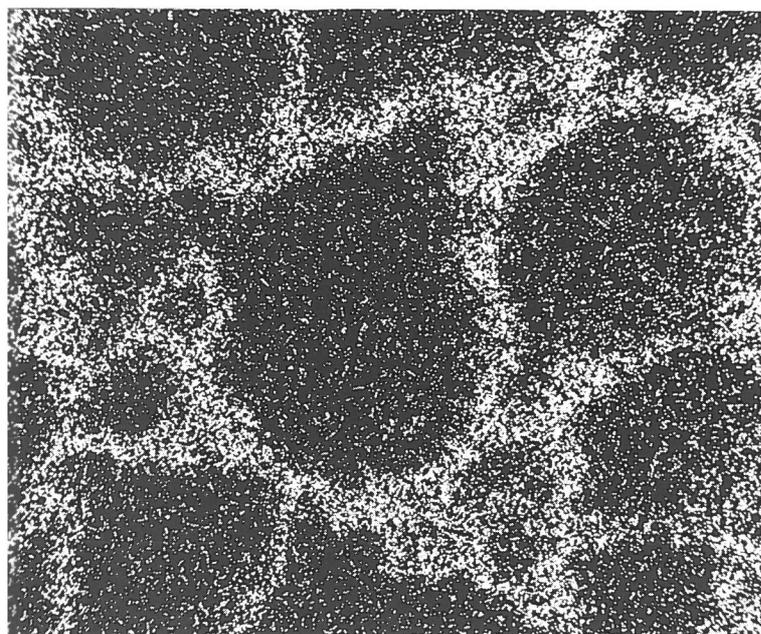


Bild 45
Eisen-Oberfläche
von Bild 43
(Mikrosonde)

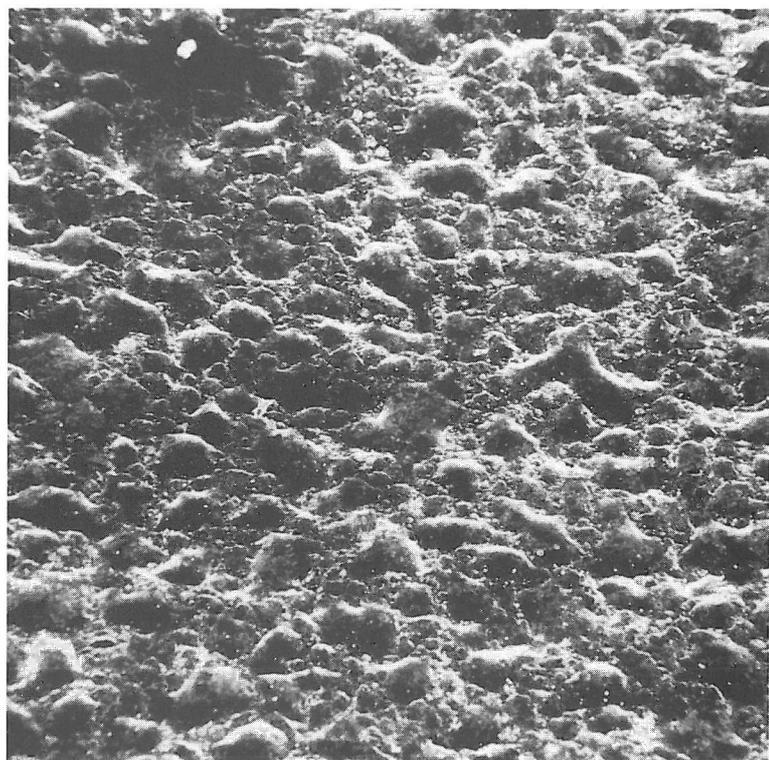


Bild 46
REM-Aufnahme einer
Zinn-Aufdampfschicht
(Dicke $1,5 \mu\text{m}$) mit
Silber-Bekeimung;
Vergrößerung 200 : 1

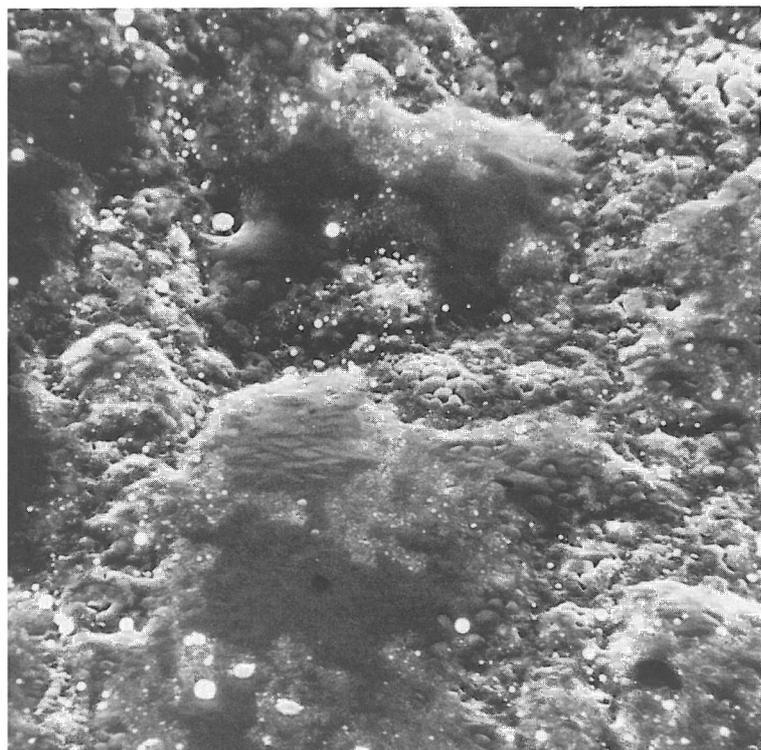


Bild 47
REM-Aufnahme einer
Zinn-Aufdampfschicht
(Dicke $1,5 \mu\text{m}$) mit
Silber-Bekeimung;
Vergrößerung 2000 : 1

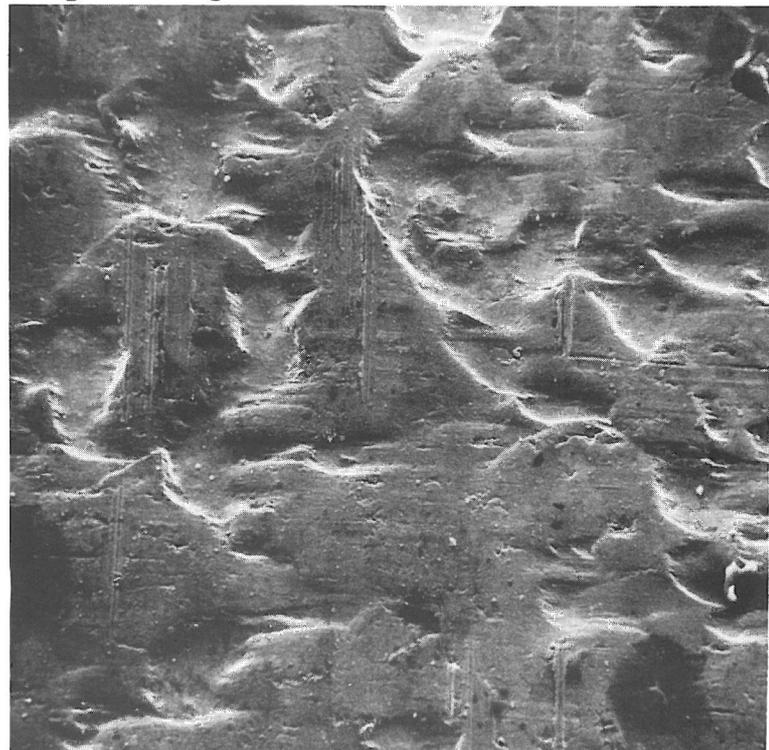


Bild 48
REM-Aufnahme einer
Nickel-Chrom-Legie-
rungsaufdampfschicht
(Dicke $4,5 \mu\text{m}$);
Vergrößerung 200 : 1

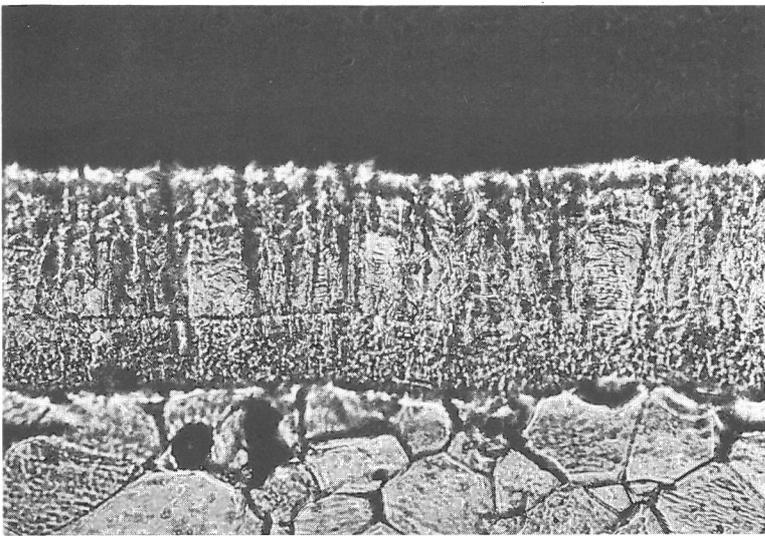


Bild 49
Querschliff einer Matt-Nickelschicht
auf Stahl; Vergrößerung 1000 : 1

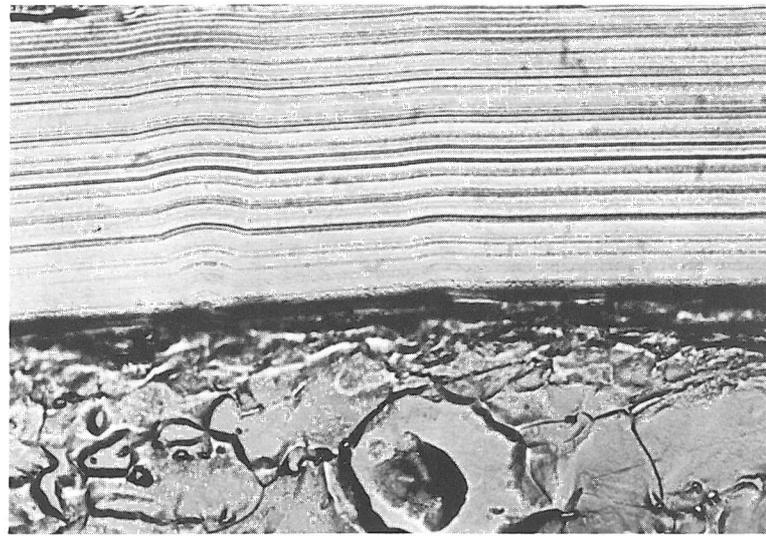


Bild 50
Querschliff einer Glanz-Nickelschicht
auf Stahl; Vergrößerung 1000 : 1



Bild 51
Querschliff einer Aufdampf-Nickelschicht
auf Stahl; Vergrößerung 1000 : 1

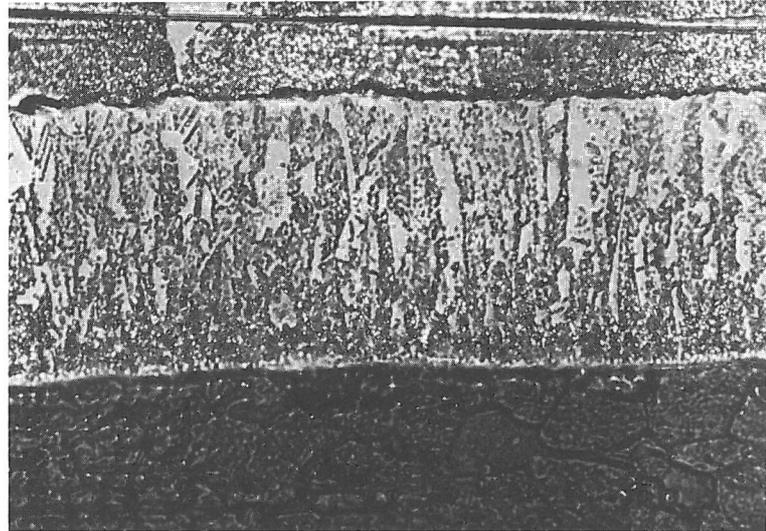


Bild 52
Querschliff einer Aluminium-Aufdampfschicht
auf Stahl; Vergrößerung 1000 : 1

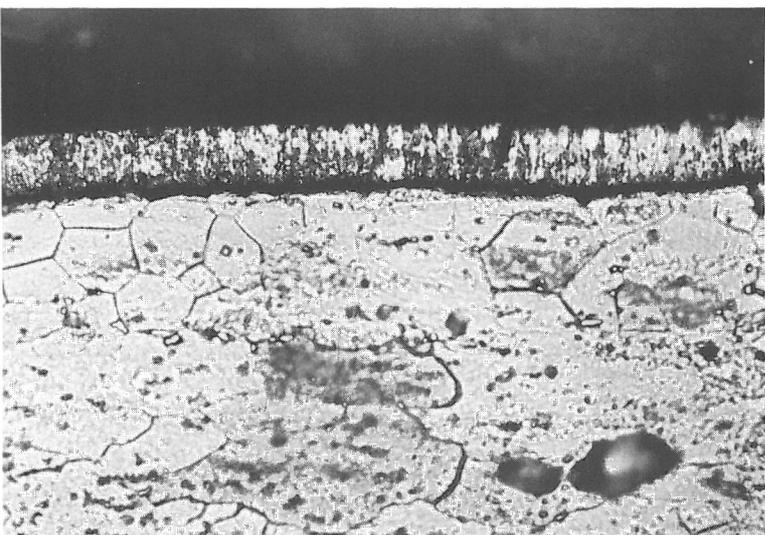


Bild 53
Querschliff einer glänzend aufgedampften
Titanschicht auf Stahl,
Vergrößerung 1000 : 1

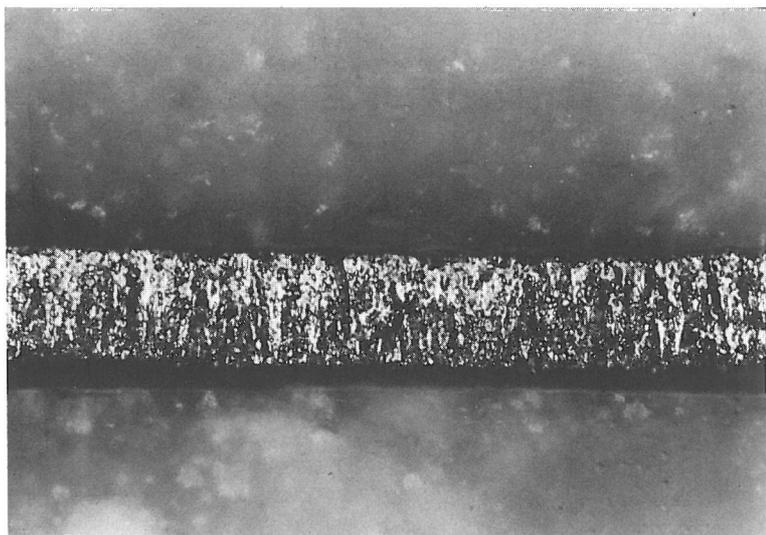


Bild 54
Querschliff einer matt aufgedampften Titan-
schicht auf Stahl;
Vergrößerung 1000 : 1

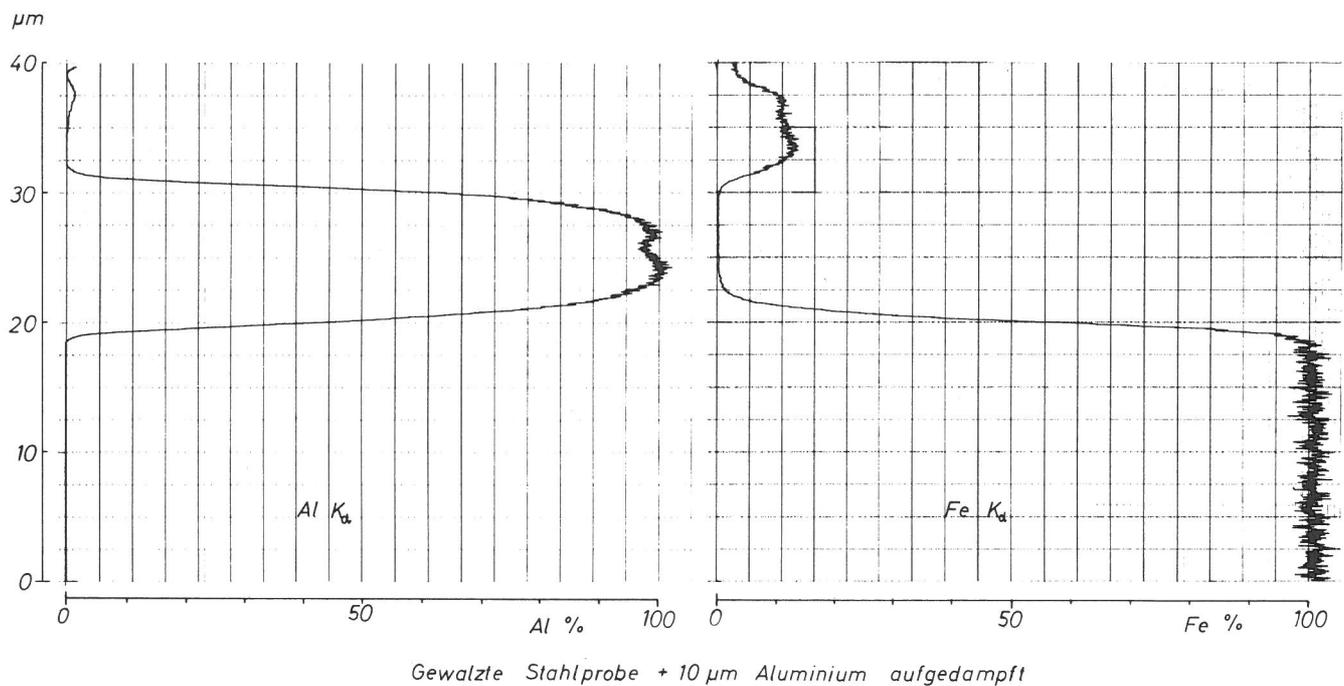


Bild 55
Elementverteilung des Aluminiums und Eisens

3.4 Härte der Überzüge

Nach Vickers durchgeführte Härtemessungen ergaben für galvanische und durch Aufdampfen erzeugte Überzüge annähernd gleiche Härtewerte, sofern die galvanisch erzeugten Schichten nicht z. B. durch den Einbau von Glanzzusätzen eine veränderte Schichtstruktur und dadurch eine erhöhte Härte aufwiesen. So wiesen die Mattnickel- und Nickelaufdampfschichten der Dicke 10 µm eine nach Vickers gemessene Härte von $HV_{0,015} = 420 \text{ kp/mm}^2$, die 10 µm dicken Glanznickelschichten eine Härte von $HV_{0,015} = 670 \text{ kp/mm}^2$ auf. Durch Aufdampfen hergestellte Chromschichten der Dicke 5 µm hatten eine Härte von $HV_{0,015} = 600 \text{ kp/mm}^2$, die Härte der galvanisch erzeugten Chromschichten lag etwas darunter. Durch Aufdampfen hergestellte 10 µm dicke Titanschichten hatten einen Härtewert von $HV_{0,015} = 230 \text{ kp/mm}^2$ und 30 µm dicke Aluminiumschichten wiesen eine Härte von $HV_{0,015} = 104 \text{ kp/mm}^2$ auf. Damit besitzen aufgedampfte Aluminiumschichten eine erheblich größere Härte als aus aprotischen Lösungen [18] galvanotechnisch abgeschiedene Aluminiumschichten, deren Härte etwa 20 kp/mm^2 beträgt. Es ist jedoch zu bemerken, daß ähnlich wie im Falle der Nickelüberzüge durch den Einbau von Glanzbildnern die Härte der galvanisch erzeugten Aluminiumschichten gesteigert werden kann.

4. Physikalisch-chemische Eigenschaften des Systems Überzug/Grundmetall

Die Prüfung des Korrosionsverhaltens von Werkstoffen im Laboratoriumsmaßstab ist stets problematisch, da es nur in wenigen Fällen gelingt, die wahren Korrosionsbedingungen in der Form zu simulieren, daß der Korrosionsangriff lediglich zeitlich gerafft, ansonsten jedoch vollkommen unverändert abläuft. Aus diesem Grunde wurden ebenfalls Freiluftbewitterungsversuche und einige praxisnahe künstliche Klimatests durchgeführt, die im Kapitel 5 behandelt werden. Trotz der geschilderten Problematik sind jedoch auch elektrochemische Meßverfahren geeignet, einige prinzipielle Aussagen über das zu erwartende Korrosionsverhalten von Werkstoffen zu machen. Hierzu zählen beispielsweise die Messung des Ruhepotentials in definierten Elektrolyten und die Ermittlung stationärer, insbesondere potentiostatischer Stromdichte-Potentialkurven, mit denen das Aktiv-Passiv-Verhalten der Elektroden untersucht werden kann. Die elektrochemische Ermittlung der Porosität metallischer Überzüge erlaubt Hinweise auf das Kontaktkorrosionsverhalten zwischen dem Überzug und dem Grundmaterial und galvanostatische, dynamische Messungen gestatten die Ermittlung der Phasengrenzimpedanz und damit einer für elektrochemische Vorgänge wichtigen Größe. Auf diese Messungen wird im folgenden näher eingegangen.

4.1 Messung des Ruhepotentials

Die Messung des Ruhepotentials wurde am Beispiel der verschiedenen hergestellten Nickelüberzüge in Abhängigkeit von deren Schichtdicke in 1 n Schwefelsäure durchgeführt. Der Elektrolyt war luftgesättigt und wurde nicht bewegt. Das Potential wurde bei Raumtemperatur unter Verwendung einer Silber/Silberchlorid-Bezugselektrode mit Hilfe eines pH-Meters (Firma Knick Typ pH 35) gemessen und bei längeren Meßzeiten mit Hilfe eines Impedanzwandlers (Firma Knick, Typ 73 W) und einem Schreiber (Elaviscrypt 3) registriert. Im Folgenden sind jedoch alle Werte auf das Potential der gesättigten Kalomelektrode bezogen angegeben. Bild 56 zeigt die Streuung im zeitlichen Potentialverlauf einer Walznickelprobe.

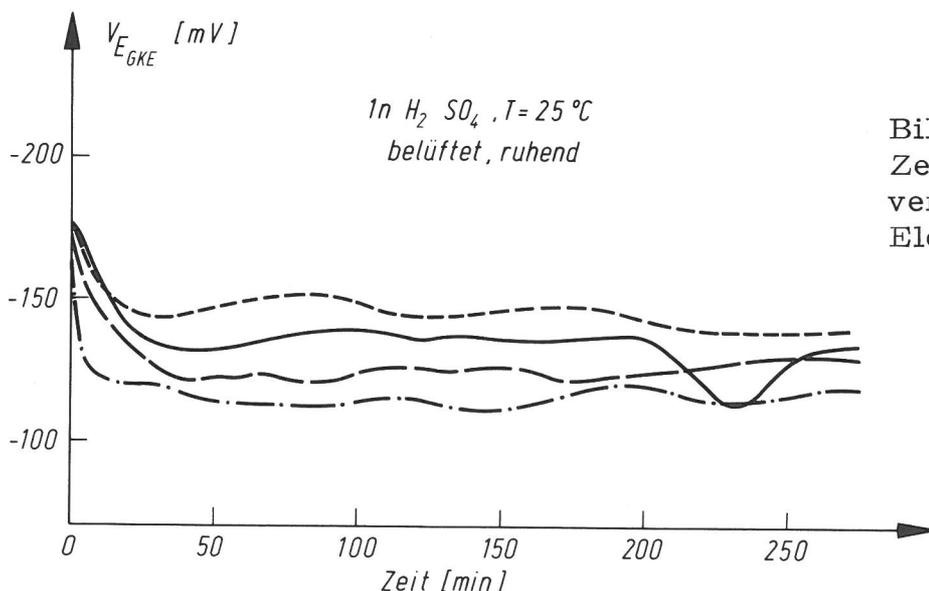


Bild 56
Zeitlicher Potentialverlauf
verschiedener Walznickel-
Elektroden in 1n $H_2 SO_4$

Die Potentialschwankungen sind zum einen auf Störungen des Systems von außen, wie etwa geringe Erschütterungen oder dgl. sowie auf die Elektroden-

deckschichtbildung selbst zurückzuführen. Nach einer Zeit von 18,5 h stellte sich gemittelt aus vier Einzelmessungen ein Ruhepotential von - 128 mV, gemessen gegen das Potential der gesättigten Kalomelelektrode, ein.

In Bild 57 ist der zeitliche Potentialverlauf unter den gleichen Bedingungen für das Stahlgrundmaterial, Walznickel sowie die galvanisch aufgetragenen Mattnickel- und Glanznickelschichten und durch Aufdampfen erzeugten Nickelüberzüge der Dicke 2 und 10 μm angegeben.

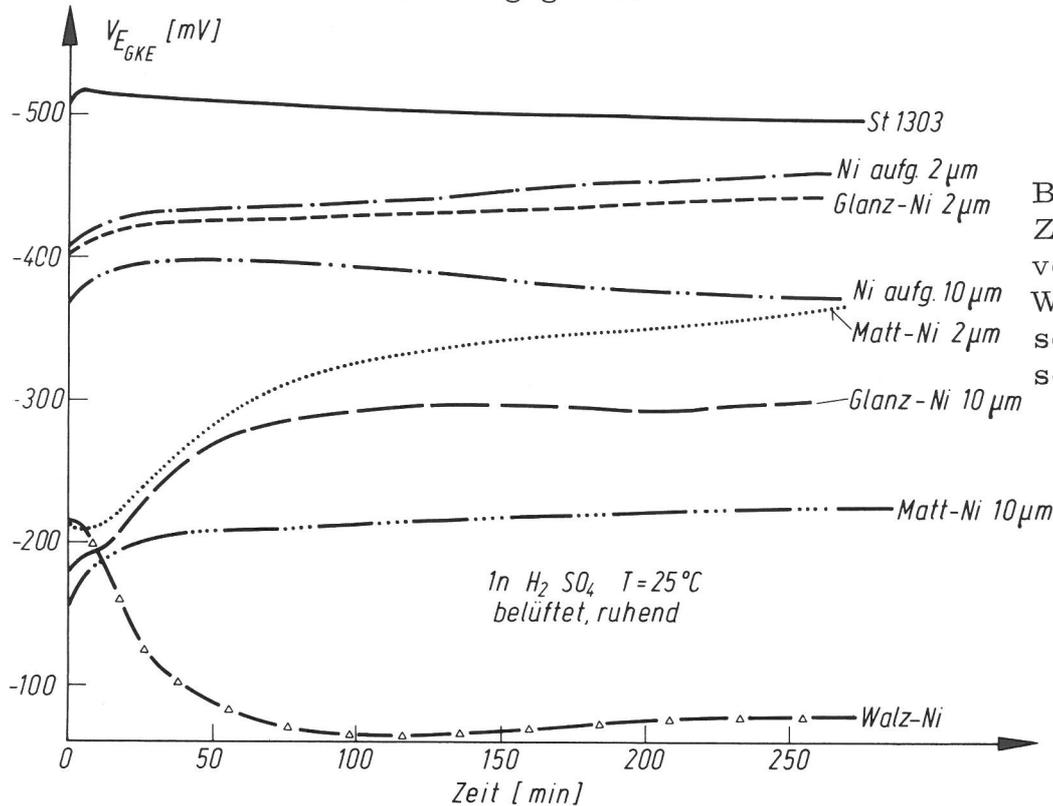


Bild 57
Zeitlicher Potentialverlauf von Stahl, Walznickel und verschiedener Nickel-schichten in 1 n H₂ SO₄

In der nachfolgenden Zusammenstellung sind die aus verschiedenen Versuchen arithmetisch gemittelten Ruhepotentialwerte nach 5stündiger Wartezeit, bezogen auf das Potential der gesättigten Kalomelelektrode, für die einzelnen Systeme bei Raumtemperatur in 1 n Schwefelsäure angegeben:

System	Schichtdicke in μm	Ruhepotential gegen GKE in mV
St 1303	kompakt	- 488
Walznickel	kompakt	- 80
Mattnickel	2	- 365
Mattnickel	10	- 225
Glanznickel	2	- 445
Glanznickel	10	- 300
Aufdampfnickel	2	- 460
Aufdampfnickel	10	- 370

Als wesentliches Ergebnis dieser Untersuchungen zeigen die Nickelaufdampfschichten in allen Schichtdicken ein negativeres Ruhepotential als die Mattnickelschichten. Da beide einen annähernd gleichen Reinheitsgrad aufweisen, kann diese Verschiebung in Richtung auf das Ruhepotential des Stahlgrundmaterials nur durch eine stärkere Porigkeit der Aufdampfschichten erklärt werden. Die sich ergebende Mischfläche aus Nickel und in den Poren Stahl führt zu dem beobachteten Mischpotential zwischen dem des kompakten Walznickels und dem des Stahlbleches. Im Falle der Glanznickelüberzüge, deren Ruhepotential zwischen dem der Mattnickel- und dem der Aufdampfnickelschicht liegt, kann eine direkte Aussage über die Porigkeit nicht gemacht werden, da in die Schichten eingebaute Glanzbildnermoleküle ebenfalls zu einer Potentialveränderung führen können. Weitergehende Aussagen lassen sich jedoch durch Aufnahme von Stromdichte-Potentialkurven gewinnen.

4.2 Potentiostatische Stromdichte-Potentialkurven

Die Aufnahme stationärer, potentiostatischer Stromdichte-Potentialkurven erfolgte mit dem in Bild 58 schematisch angegebenen und allgemein bekannten Versuchsaufbau sowie den angegebenen Geräten.

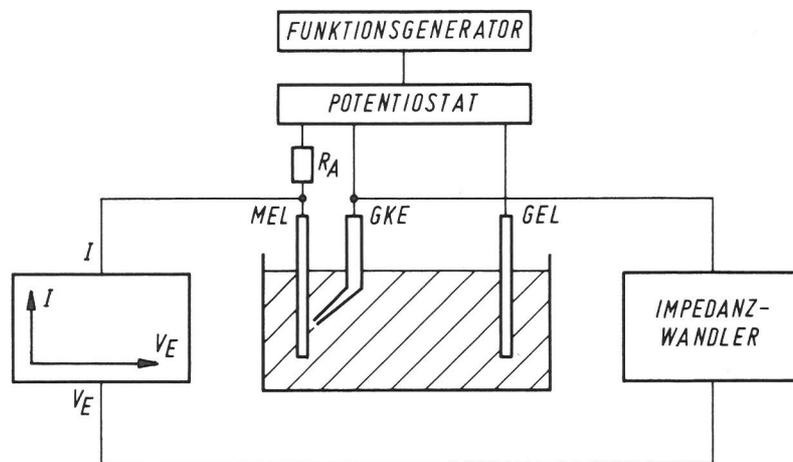


Bild 58
Versuchsanordnung zur Aufnahme potentiostatischer Strom-Spannungskurven

Geräteliste:

Potentiostat: Wenking Modell 70 TS1

Schrittmotor-Potentiometer: Wenking Modell SMP 69

XY-Schreiber: Hewlett Packard Typ 7005 B

Impedanzwandler: Knick Typ 73 W

Als Elektrolyte wurden 1 m und n/10 Schwefelsäure (Titrisol) sowie Phthalatpuffer (pH = 6; Zusammensetzung: 250 ml/1 0,2 mol Kaliumbiphtalat und 454 ml/1 0,1 mol Natriumhydroxid) verwendet, die mit Hilfe von bidestilliertem Wasser hergestellt wurden. Die Meßzelle faßte ein Elektrolytvolumen von 300 ml; der Elektrolyt wurde bei Raumtemperatur umgepumpt (Pumpe, Firma Eheim). Die Stromdichte-Potentialkurven wurden in kathodisch-anodischer Polarisationsrichtung aufgenommen. Vor Beginn jeder Messung wurden die Proben zur Herstellung einer reproduzierbaren Oberfläche für den Zeitraum von 5 min am kathodischen Ausgangspotential geparkt. Vorversuche ergaben, daß für die Nickelüberzüge im Phthalatpuffer zur Herstellung stationärer Zustände eine Potentialveränderung von 0,25 mV/s ausreicht. Wegen der höheren Ag-

gressivität der n/10 und 1 m Schwefelsäure wurde im allgemeinen eine zeitliche Potentialänderung von 2,5 mV/s bzw. 25 mV/s gewählt.

Das Stromdichte-Potentialverhalten von 5 μm und 10 μm dicken Nickelüberzügen im Phthalatpuffer zeigt Bild 59.

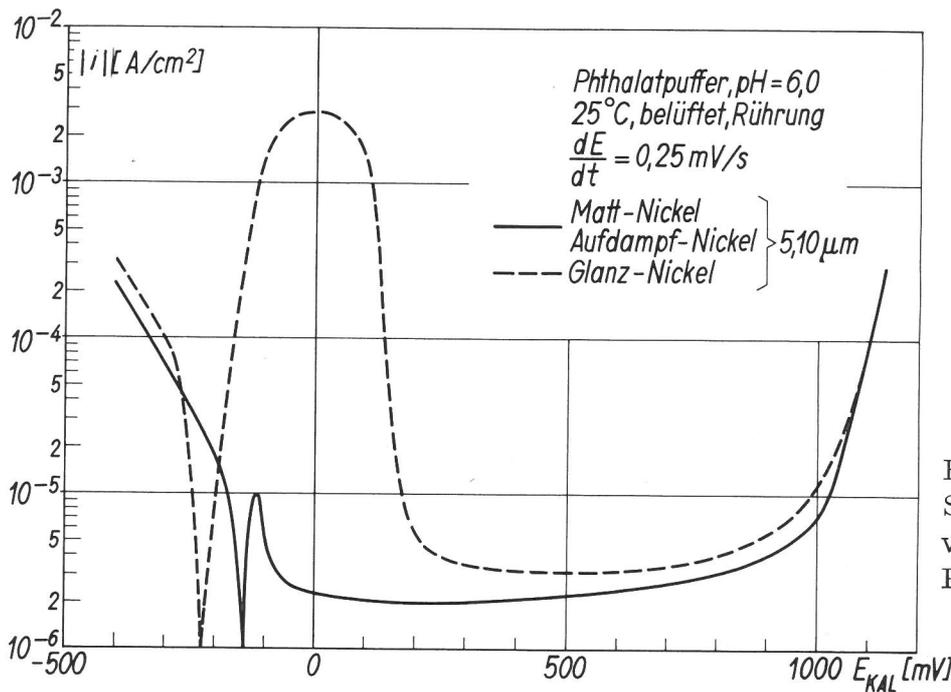


Bild 59
Stromdichte-Potentialkurve
von Nickelüberzügen im
Phthalatpuffer

Sowohl für die 5 μm dicken als auch für die 10 μm dicken Mattnickel- und Nickelaufdampfschichten ergibt sich der bekannte zur Passivität führende Stromverlauf mit einer kritischen Stromdichte von etwa 10^{-5} A/cm². Bei Glanznickel ist dagegen die zum Erreichen der Passivität erforderliche Stromdichte erheblich höher. Die Ursache liegt offenbar im Fremdstoffgehalt der Glanznickelschichten. Es ist anzunehmen, daß die unmittelbar am Elektrolyten befindliche äußerste Schicht der Elektrode zunächst so weit vom Fremdstoff befreit wird, bis ein lückenlos die Oberfläche bedeckendes Passivoxid gebildet werden kann [19]. Einen Hinweis auf das Korrosionsverhalten 2 μm dicker Nickelschichten gibt Bild 60.

Neben dem gegenüber dickeren Schichten unveränderten Elektrodenverhalten des Mattnickels ist die Kennlinie des reinen Grundmaterials und der Nickelaufdampfschicht angegeben. Im Gegensatz zur Mattnickelelektrode tritt bei der Aufdampfschicht deutlich der Einfluß des Grundmaterials in Erscheinung. Bei Porigkeit des Überzuges besteht die Elektrodenoberfläche aus nebeneinanderliegenden Nickel- und Eisenbereichen, als deren Folge sich die gemessene Mischkurve ergibt. Auch bei den dickeren Nickelschichten läßt sich die vergleichsweise größere Porigkeit der untersuchten Nickelaufdampfschichten elektrochemisch zeigen. Hierzu wurden z. B. die 5 μm dicken Schichten im anodischen Auflösungsgebiet der Strom-Spannungs-Kennlinie für eine bestimmte Zeit potentiostatisch polarisiert. Unter Berücksichtigung der kathodischen Teilreaktion läßt sich aus der verbrauchten Ladung der dabei erfolgte maximale Schichtabtrag berechnen. Anschließend wurde das Potential der Probe auf den Wert von $V_E = -500$ mV verändert, bei dem keine Nickelauflösung mehr erfolgt. Bezieht man nun den bei diesem Potential fließenden Strom i unter Berücksichtigung des an einer porenfreien Nickelelektrode auftretenden kathodi-

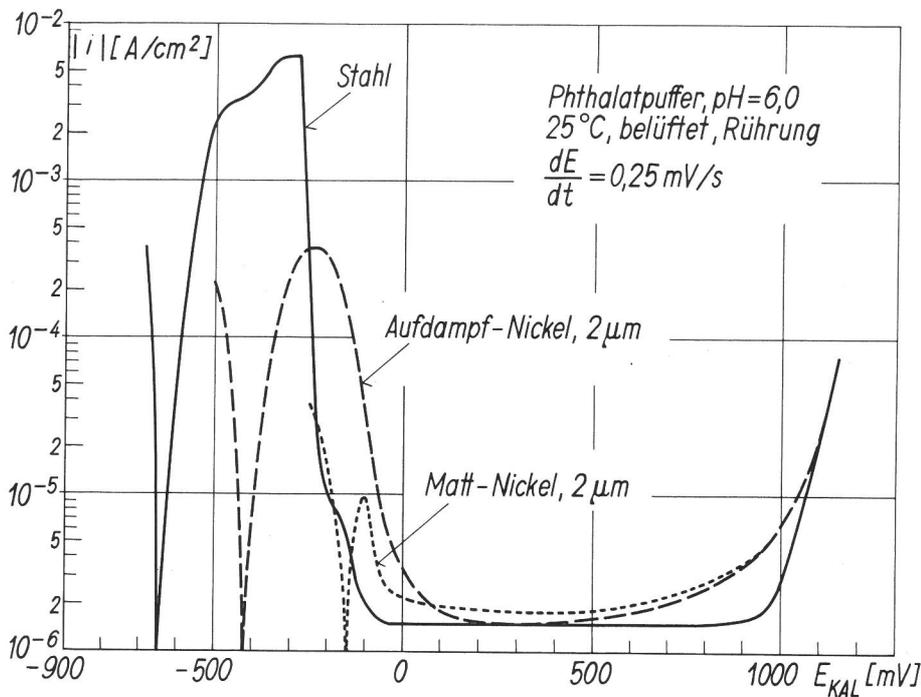


Bild 60
Stromdichte-Potentialverhalten 2 μm dicker Nickelschichten auf Stahl

sehen Stromes auf den Auflösungsstrom des reinen Grundmaterials i' , so erhält man ein qualitatives Maß für die Schichtporigkeit. Diese Größe i/i' ist in Bild 61 in Abhängigkeit von der Schichtdicke aufgetragen, wie sie aus den vorausgehenden Ablöseversuchen errechnet wurde. Die Auswertung ergibt, daß die unter den angegebenen Bedingungen hergestellten Nickelaufdampfschichten poriger waren als die sogenannten Mattnickelschichten. Während bei den Aufdampfschichten noch bis zu einer Schichtdicke von etwa 3 μm bis auf das Grundmetall hindurchgehende Poren vorlagen, hatte diese kritische Schichtdicke für galvanisch erzeugte Mattnickelschichten den Wert von nur etwa 2 μm .

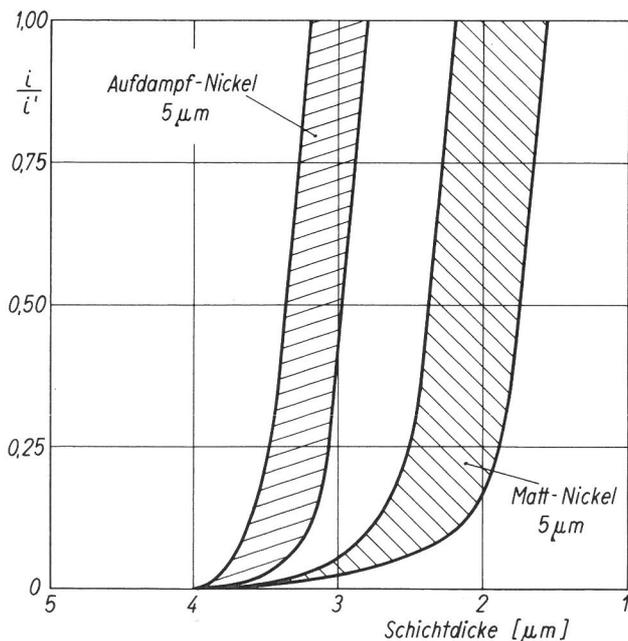


Bild 61
Porigkeit von Nickelschichten als Funktion der Schichtdicke (Erläuterungen im Text)

In $n/10$ Schwefelsäure wurden wegen der gegenüber der Phthalatpuffer höheren Aggressivität nur 10 μm dicke Nickelüberzüge untersucht, wobei die zeitliche Änderung des Elektrodenpotentials auf 2,5 mV/s erhöht wurde. Bild 62 zeigt, daß unter diesen Versuchsbedingungen Walznickel sowie die Schichten

aus Mattnickel und Aufdampfnickel mit ähnlichem Stromverlauf das bekannte Aktiv-Passiv-Verhalten aufweisen. Demgegenüber zeigen Schichten aus Glanznickel das im Vergleich negativste Ruhepotential und ebenfalls wie das Eisengrundmaterial ein im gesamten Potentialbereich aktives Verhalten.

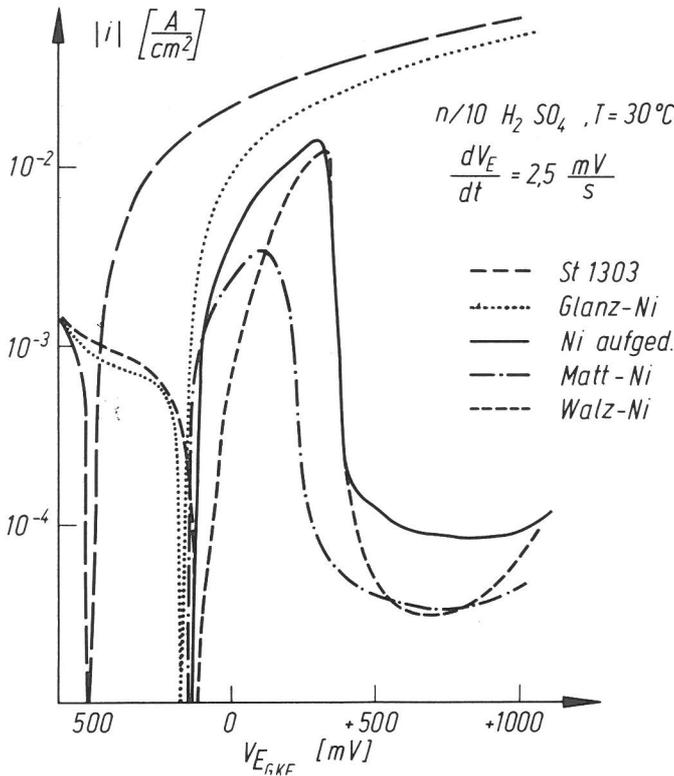


Bild 62
Stromdichte-Potentialverhalten von Nickelschichten in $n/10 \text{ H}_2 \text{ SO}_4$

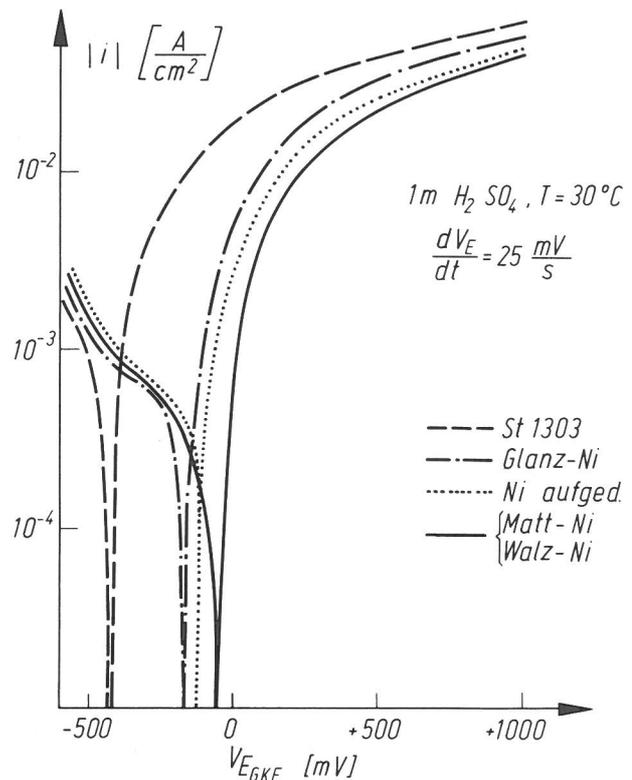


Bild 63
Stromdichte-Potentialverhalten von Nickelschichten in $1 \text{ m H}_2 \text{ SO}_4$

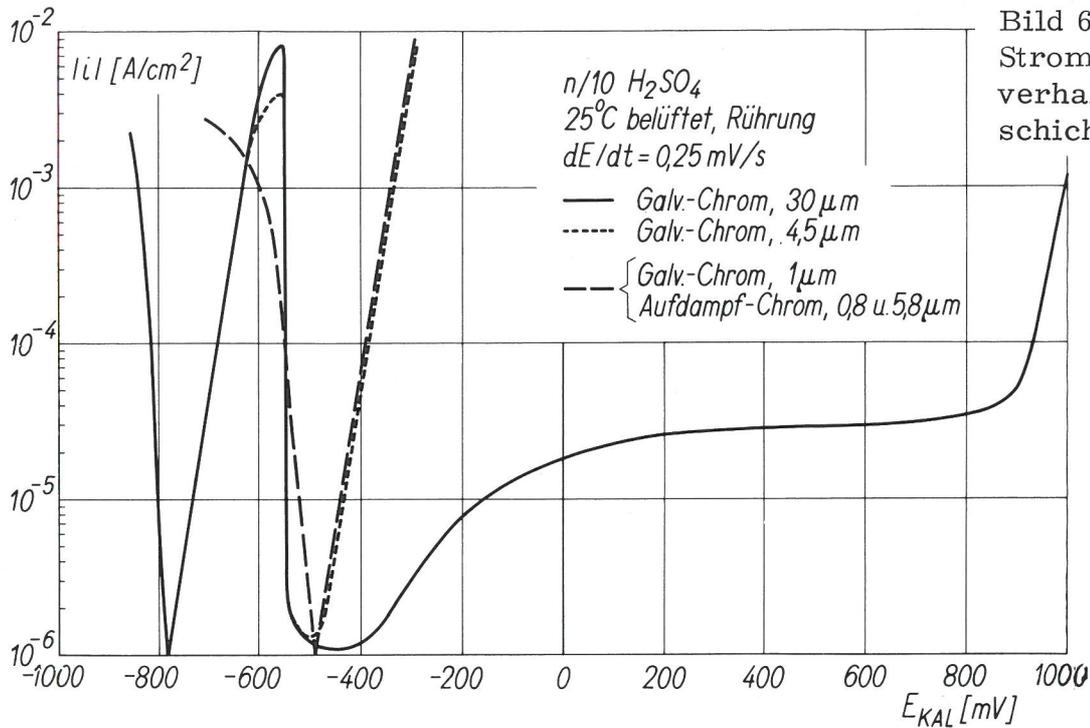
Die Untersuchung entsprechender Proben in 1 m Schwefelsäure bei einer zeitlichen Potentialveränderung von 25 mV/s zeigt, daß in allen Fällen keine Passivität mehr erreicht wird (Bild 63).

In diesem Falle sind nur dynamische Untersuchungen von Aussagekraft, über die in 4.4 berichtet wird. Es bleibt zu bemerken, daß das Ruhepotential der $10 \mu\text{m}$ dicken und damit weitgehend porenfreien Mattnickel- und Aufdampf-Nickelschichten im wesentlichen übereinstimmt, während die Glanznickelschicht ein negativeres Ruhepotential aufweist. Das bestätigt die bereits getroffene Feststellung, daß die Mattnickel- und Aufdampf-Nickelschicht aus Material etwa des gleichen Reinheitsgrades bestehen, während sich Glanznickel durch die in die Schicht eingebauten organischen Glanzzusätze unedler verhält.

Das elektrochemische Verhalten der verschieden erzeugten Chromüberzüge in $n/10$ Schwefelsäure zeigt Bild 64.

Im Falle einer galvanisch erzeugten $30 \mu\text{m}$ dicken und daher als weitgehend porenfrei anzusehenden Chromschicht ergibt sich der bekannte Stromdichteverlauf einer passiven Elektrode. Demgegenüber zeigen etwa $1 \mu\text{m}$ dicke, galvanisch und durch Aufdampfen hergestellte Schichten keine Passivität, was wegen der Porigkeit derartig dünner Überzüge zu erwarten ist. In diesem Falle

Bild 64

Stromdichte-Potentialverhalten von Chromschichten in $n/10$ H_2SO_4 

entspricht der Kennlinienverlauf fast der Charakteristik des Eisengrundmaterials im selben Elektrolyten. Im Falle der $5 \mu m$ dicken Schichten zeigen die galvanisch hergestellten zunächst ein passives Verhalten, das jedoch unter den vorliegenden Versuchsbedingungen offenbar infolge des Grundmaterialeinflusses in den Poren und Rissen bei höheren Potentialen in ein aktives Verhalten umschlägt. Demgegenüber bleiben Aufdampfschichten von vornherein im ganzen Potentialbereich aktiv. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Rasterelektronen-mikroskopischen und metallographischen Untersuchungen (Kapitel 3.3) erweisen sich auch im Falle von Chromüberzügen die im Aufdampfverfahren hergestellten Schichten poriger als entsprechend galvanotechnisch erzeugte.

Wegen der bekannt guten Korrosionsbeständigkeit des Titans und wegen der hohen Temperatur- und Festigkeitsbeanspruchbarkeit des Verbundwerkstoffes Titan-Stahl wird diesem eine erhebliche technische Bedeutung beigemessen. Zum Studium des elektrochemischen Verhaltens wurden an $5 \mu m$ und $10 \mu m$ dick aufgedampften Titanüberzügen sowie kompaktem Titan des gleichen Reinheitsgrades Stromdichte-Potentialkurven in 3%iger Natriumchloridlösung aufgenommen (Bild 65).

Der Kennlinienverlauf des Eisengrundmaterials zeigt, daß in diesem Medium keine Passivität erreicht wird, so daß sich Poren im Überzug gut erkennbar auf den Verlauf der Stromdichte-Potentialkurve auswirken sollten. In Übereinstimmung hiermit können zwei wesentliche Merkmale festgestellt werden: Mit zunehmender Schichtdicke des Titanüberzuges und damit abnehmender Zahl der bis zum Grundmaterial reichenden Poren erfolgt eine Verschiebung des Ruhepotentials in Richtung auf das Ruhepotential einer kompakten Titanelektrode gleicher Zusammensetzung. Als zweites nimmt die Steilheit der Stromdichte-Potentialkurven im allgemeinen ein Maß für den bei Korrosionsvorgängen erfolgenden Stoffumsatz in gleicher Richtung ab. Beide Aussagen sind gleichbedeutend mit einer zunehmenden Korrosionsbeständigkeit der Titanüberzüge mit wachsender Schichtdicke. Daß dies nicht der Fall sein muß, zeigt die ebenfalls eingetragene Kennlinie einer $10 \mu m$ dicken Titanschicht, die bei höheren

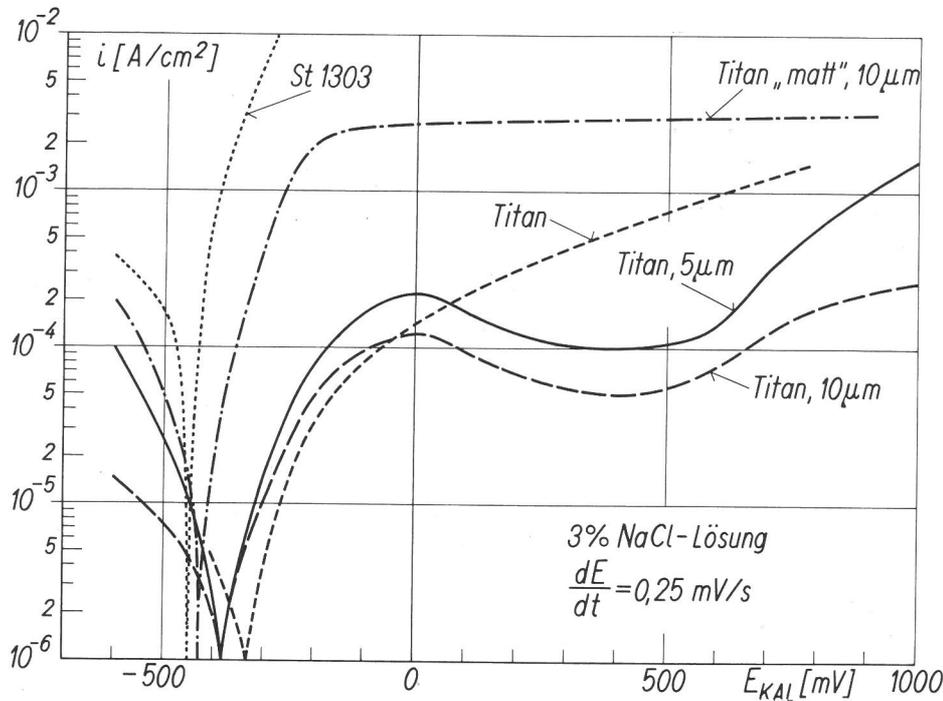


Bild 65
 Stromdichte-Potentialverhalten von Titanschichten in 3%iger NaCl

Temperaturen, also mit einem matten Aussehen aufgedampft wurde und die auf Grund der am metallographischen Querschliff deutlich sichtbaren (Kapitel 3.3) starken Porigkeit eine wesentlich schlechtere Korrosionsbeständigkeit aufweist als etwa die 5 μm glänzend aufgedampfte Titanschicht.

Ein technologisch interessanter Beitrag zur Lösung von Rohstoffproblemen besteht im Ersatz des verzinneten Weißbleches durch aluminiumbeschichtetes Stahlblech für den Bereich der Nahrungsmittel-Verpackungsindustrie, da nach Schätzungen über die Rohstoffreserven Aluminium in wesentlich größerem Umfang zur Verfügung steht [20]. Die Korrosionsbeanspruchung erfolgt hier vor allem in organischen Säuren, denen unterschiedliche Mengen Salze zugesetzt sind. Untersuchungen der Korrosionsmechanismen in organischen Lösungsmitteln

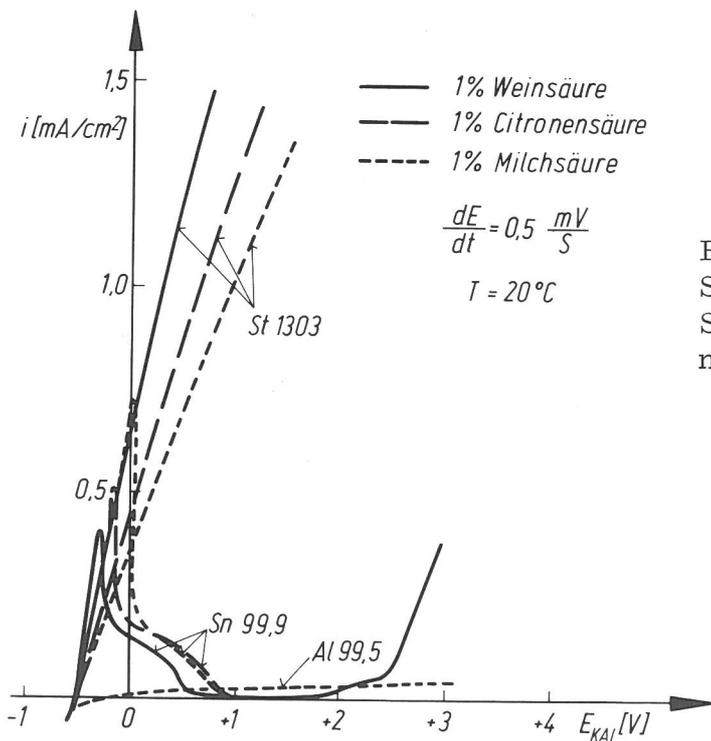


Bild 66
 Stromdichte-Potentialverhalten von Stahl, Zinn und Aluminium in organischen Elektrolyten

teln haben jedoch gezeigt, daß die wesentlichen Grundvorgänge nicht anders verlaufen als in wäßrigen Lösungen [21, 22]. Zu berücksichtigen sind hierbei veränderte Dielektrizitätskonstanten und die dadurch beeinflussten elektrolytischen Leitfähigkeiten sowie Dissoziationsverhältnisse. Somit ist der Einsatz der gängigen elektrochemischen Meßverfahren auch in diesen Fällen sinnvoll.

Zum Korrosionsverhalten des Grundmetalls St 1303 sowie der Schichtmetalle Zinn und Aluminium in kompakter Form zeigt Bild 66 Stromdichte-Potentialkurven in einigen wäßrigen organischen Säuren.

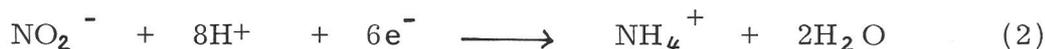
Die verwendeten organischen Säuren sind in Früchten enthalten und werden zum Teil als Säuerungsmittel alkoholfreien Getränken und Speisen zugesetzt. Die verwendeten Konzentrationen und die sich ergebenden pH-Werte sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die in Bild 66 wiedergegebenen Kurven zeigen deutlich, daß Aluminiumüberzüge im Vergleich mit Zinn sehr günstige Voraussetzungen für einen guten Korrosionsschutz bieten. An dem im ganzen Potentialbereich aktiven Verhalten des Stahlgrundmaterials wird gleichzeitig deutlich, wie groß

Tabelle 3: Konzentration und pH-Wert der verwendeten organischen Elektrolyten

Säure	Konzentration [%]	Na ₂ SO ₄ Leitsalzkonzentration [%]	pH
Citronensäure	1	-	2,22
	10	-	1,6
	1	1	2,37
Weinsäure	0,1	-	2,85
	1	-	2,1
	1	1	2,25
Milchsäure	0,1	-	2,85
	1	-	2,3
	1	1	2,52
Citronensäure	je 1	-	1,9
Milchsäure		1	2,05
käuflicher Apfelsaft	-	-	3,43
1 m H ₂ SO ₄	10	-	0

die Gefahr der Lochfraßkorrosion des Systems Überzug/Grundmaterial bei den in der Praxis sehr geringen Schichtdicken und der damit verbundenen Gefahr von Poren ist. Das gleiche gilt für die Gegenwart Lochfraßkorrosion auslösender Ionen, wie etwa der Halogenionen, die in den Salzen enthalten sind. So zeigt z. B. Aluminium in einem käuflichen Apfelsaft kein passives Verhalten, sondern lochfraßförmigen Angriff. In solchen Fällen ist es daher notwendig, einen weiteren Schutz, also etwa einen Lackfilm, aufzubringen. Im Falle des Aluminiums kann dies auch eine durch anodische Oxydation erzeugte Oxidschicht sein, die sich bei ausreichender Nachverdichtung von etwa $3 \text{ min}/\mu\text{m}$ Oxidschichtdicke bei potentiostatischen Versuchen bis zu Spannungen von 10 V in dem käuflichen Apfelsaft ohne Lochfraßerscheinungen als resistent erwies.

Unter normalen Bedingungen, wie etwa bei der Konservierung von schwach sauren Speisen in Weißblechdosen, schützt das Zinn das darunterliegende Eisen dadurch, daß es durch Komplexbildung mit der jeweiligen organischen Säure und wegen seiner relativ hohen Wasserstoffüberspannung als sich auflösende Elektrode auftritt. Der kathodische Vorgang der Wasserstoffabscheidung (Luftsauerstoff ist ausgeschlossen) läuft wahrscheinlich in den Poren der Zinnschicht am Eisengrundmaterial ab und erfolgt wegen der geringen Gesamtfläche sehr langsam. Bei Gegenwart von Substanzen, die bei den am Zinn auftretenden Potentialen reduzierbar sind, kann jedoch die Zinnschicht gleichzeitig als Kathode wirken und das Zinn verstärkt in Lösung gehen. Dies ist z. B. der Fall, wenn in schwachsauren Medien Nitrat- oder Nitritionen vorliegen, die naturgemäß oder durch Düngung verursacht in vielen Gemüsen und Früchten mit hohem Gehalt vorhanden sind. Die Reduktion des Nitrates [23] über das Nitrit zum Ammoniumion erfolgt nach Gleichung (1) und (2).



Diese Vorgänge werden elektrisch durch die anodische Zinnauflösung nach Gleichung (3) kompensiert.



Die Reduktion des Nitrations zum Nitrition stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Gesamtreaktion dar, während die weitere Reduktion un gehemmt und damit schnell verläuft. Im Falle unlackierter Weißblechdosen bedeutet daher die Gegenwart von Nitrat eine verstärkte Entzinnung, wobei bereits Konzentrationen von 10 ppm im sauren Füllgut kritisch werden können. Die Gegenwart von Nitritionen führt neben der verstärkten Zinnauflösung auch zu einer in den Poren des Überzuges ablaufenden Lochfraßkorrosion des Eisens. Im Falle lackierter Weißblechdosen ist ein Einfluß von Nitrationen nicht festgestellt worden, während bei Anwesenheit von Nitrit eine deutliche Tendenz zur Lochfraßbildung in vereinzelt Poren und Lackbeschädigungen auftritt. Um diese grubchenhaften Anfressungen herum ist eine geringe Auflösung, verbunden mit einer Lackabhebung, beobachtet worden. In diesem Zusammenhang sei noch einmal auf die Versuche an anodisiertem Aluminium in einem kommerziellen Apfelsaft verwiesen, bei dem Korrosionserscheinungen nicht beobachtet wurden. Demnach wäre es also sinnvoll, mit Aluminium bedampftes Stahlband anschließend anodisch zu oxydieren, was auch schon verschiedentlich in der Literatur vorgeschlagen wurde [24]. Die dabei erzeugten Schichten sollen

gegenüber stationär hergestellten eine hervorragende Flexibilität aufweisen, die in gewissem Umfange eine nachträgliche Verformung ohne Reißbildung zulassen soll. Gerade dieser Punkt erscheint jedoch zweifelhaft und kritisch. Anodisch erzeugte Oxidschichten auf Aluminium sind in allen Fällen sehr wenig duktil, so daß eine spätere Verformung, wie etwa bei Tiefziehvorgängen, in jedem Fall zu einer Reißbildung des Überzuges führen muß. Die potentiostatischen Untersuchungen an absichtlich verletzten Oxidschichten unter Verwendung eines kommerziellen Apfelsaftes zeigen sehr deutlich an diesen Stellen entstehende Korrosion. Im Verhältnis zum Zinnüberzug kann jedoch festgestellt werden, daß der Korrosionsvorgang wegen der guten elektrischen Isolationseigenschaften der Oxidschicht flächenmäßig nur auf die Überzugsunterbrechung begrenzt ist und damit sehr langsam abläuft. In Übereinstimmung hiermit zeigten atmosphärische Korrosionsversuche im Falle von lackierten und unlackierten aluminieren, verchromten und verzinnnten Stahlblechen, daß die Lackschicht im Falle der Aluminium- und Chromüberzüge wegen der sich bildenden natürlichen Oxidschicht weniger Einfluß auf das Korrosionsverhalten ausübt als bei den Zinnüberzügen [25].

Für den Fall von Weinsäure ist in Bild 67 das Stromdichte-Potentialverhalten der verschieden aufgetragenen Aluminium- und Zinnschichten angegeben. Dicke Zinnschichten zeigen ein gleiches Verhalten wie kompaktes Material. Das gleiche gilt auch für 5 μm dicke Aluminiumaufdampfschichten. Während jedoch 5 μm dick galvanisch abgeschiedene Glanzzinnschichten noch passiv werden, zeigen entsprechend dick hergestellte Aufdampfschichten unter denselben Meßbedingungen eine aktive Kennlinie, die gut mit der des Eisengrundmaterials übereinstimmt. Das bedeutet, daß die im Aufdampfverfahren hergestellte Schicht wesentlich poriger ist. In Übereinstimmung mit dieser Aussage zeigt die gleiche Schicht bei nunmehr 0,1%iger Weinsäure, also einem weniger aggressiven Elektrolyten, ein gleiches Aktiv/Passiv-Verhalten wie die galvanisch erzeugten Überzüge.

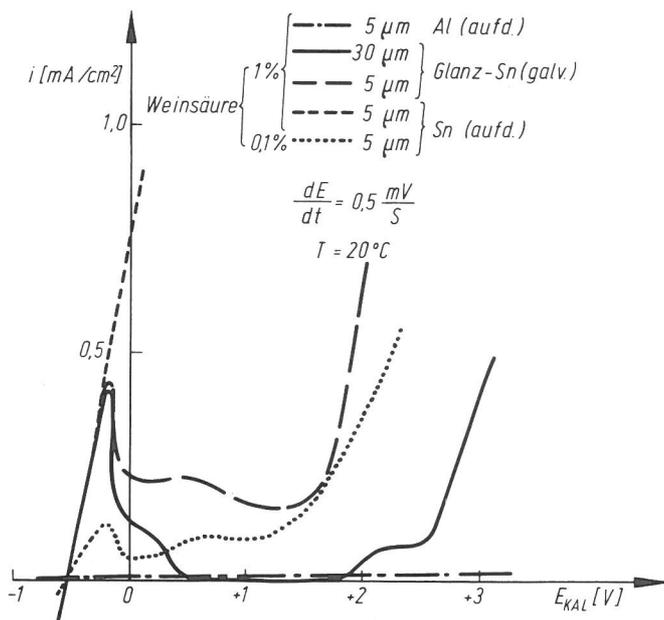


Bild 67
Stromdichte-Potentialverhalten von Al- und Sn-Schichten auf Stahl in Weinsäure

Zu bemerken ist ferner, daß zumindest unter den gewählten Versuchsbedingungen ein negativer Einfluß der Glanzzusätze auf das elektrochemische Verhalten des Zinns, wie es im Falle von Mattnickel- und Glanznickelschichten bekannt ist, nicht bemerkt wird. Aus diesem Grunde wurde bei den durchgeführten Un-

tersuchungen statt der in der Weißblechindustrie ohne Glanzzusätze abgeschiedenen Zinnüberzüge sogenanntes Glanzzinn verwendet. (In der Weißblechindustrie wird der Glanz durch einen an den galvanischen Abscheidungsvorgang anschließenden kurzen Aufschmelzprozeß mit einer sich wiederum anschließenden schnellen Abkühlphase in meist organischen Lösungen erzielt, was neben dem verbesserten optischen Eindruck zu einer verringerten Schichtporigkeit führen soll.) Der Übergang zu dünneren, etwa $1,5 \mu\text{m}$ dicken Aluminium- und Zinnschichten ergab im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen grundsätzlich gleiche Aussagen.

Wie stark jedoch insbesondere bei den geringen Schichtdicken der Einfluß der Schichtherstellungsbedingungen auf das elektrochemische Verhalten ist, wird für im Aufdampfverfahren hergestellte Zinnüberzüge in Bild 68 erläutert.

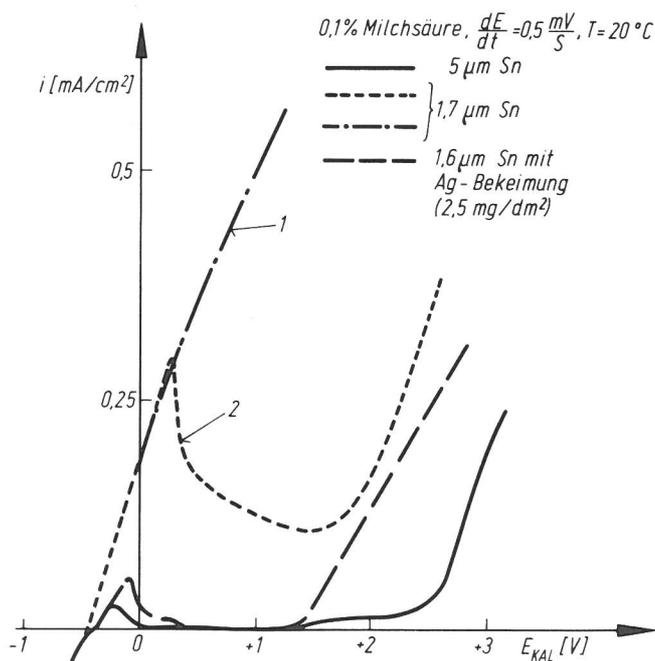


Bild 68
Stromdichte-Potentialverhalten von verschieden aufgedampften Zinnüberzügen in Milchsäure

Im Falle der Kurve 1 wurde die Zinnschicht durch Befächeln mit dem Elektronenstrahl nach dem Aufdampfvorgang noch einmal aufgeschmolzen, um eine glatte spiegelnde Oberfläche zu erzeugen, was im übrigen bei dicken Aufdampfschichten aus energetischen Gründen bereits leicht beim Aufdampfvorgang selbst auftritt. Der Aufschmelzvorgang bei den dünnen Schichten führt zu einer im Raster-Elektronenmikroskop deutlich sichtbaren Inselbildung und damit zu einer Porigkeit der vor dem Aufschmelzen weitgehend dichten Schicht, deren Charakteristik Kurve 2 darstellt. Sehr positiv auf das Korrosionsverhalten der Zinnschichten wirkt sich eine vor dem Aufdampfvorgang auf das Stahlgrundmaterial galvanisch aufgebraachte Silberbeekimungsschicht von nur $2,5 \text{ mg/dm}^2$ Auflage aus. Dies entspricht etwa einer rechnerisch ermittelten mittleren Schichtdicke von $0,02 \mu\text{m}$, die zum Teil noch bei dem vor dem Aufdampfen zum Vorwärmen des Substrates erfolgenden Befächeln mit dem Elektronenstrahl wieder entfernt wird. Die dann verbliebene Schicht der gravimetrisch ermittelten mittleren Schichtdicke von etwa $0,01 \mu\text{m}$ führt zu einem verbesserten Haftungsvermögen und auch zu einer gleichmäßiger und somit porenärmer ausgebildeten Zinnschicht, die als Folge ein verbessertes Korrosionsverhalten zeigt.

Entsprechende Vorschläge zur Anwendung sehr dünner Zwischenschichten wurden in letzter Zeit auch für die Herstellung elektrolytisch verzinneter Bleche gemacht [26-28]. So kann ohne Verringerung der Korrosionsbeständigkeit die Dicke galvanotechnisch abgeschiedener Zinnschichten von 1 bis 1,5 μm auf 0,5 bis 0,6 μm reduziert werden, wenn vorher eine Nickelschicht der Dicke 0,15 μm aufgebracht wird. Die beim in der Weißblechindustrie üblichen Aufschmelzvorgang entstehende Ni_3Sn_2 -Diffusionsschicht verhält sich weniger porig als die sonst erzeugte FeSn_2 -Diffusionsschicht. Der Grund wird in der unterschiedlichen Mikrostruktur gesehen: Während die Eisen-Zinn-Schicht aus langgestreckten, regelmäßig angeordneten Kristalliten besteht, enthält die Nickel-Zinn-Schicht unregelmäßig gewachsene sich überdeckende Kristallite.

Die Verwendung von sehr dünnen Zwischenschichten in der Aufdampftechnik ist ebenfalls aus der Patentliteratur bekannt [29]. Im Falle von Aluminiumschichten wird hierbei die Korrosionsbeständigkeit stark verbessert, wenn vor dem Aufdampfen beispielsweise eine Chromschicht (3 s Polarisierung bei einer Stromdichte von 20 A/dm^2 aus einem 55 g CrO_3 und 0,55 g H_2SO_4 enthaltenden Elektrolyten) aufgebracht wird. Ähnlich wirken auch Silizium- oder Eisen-Chrom-Legierungszwischenschichten. Zusätzlich wird in allen Fällen ein sehr guter metallischer Glanz der sonst leicht milchig-weiß wirkenden und somit stark griffempfindlichen Aluminiumoberfläche erreicht.

4.3 Porenprüfung

Die elektrochemischen Untersuchungen erbrachten deutliche Aussagen über die Porigkeit der verschiedenen aufgetragenen Überzüge. Zur Absicherung dieser Ergebnisse wurden elektrographische Porositätsmessungen unter Anwendung eines entsprechenden Porenprüfgerätes (Firma Selrex) durchgeführt. Das Prinzip der Messungen wird kurz an Hand der in Bild 69 wiedergegebenen schematischen Darstellung erläutert.

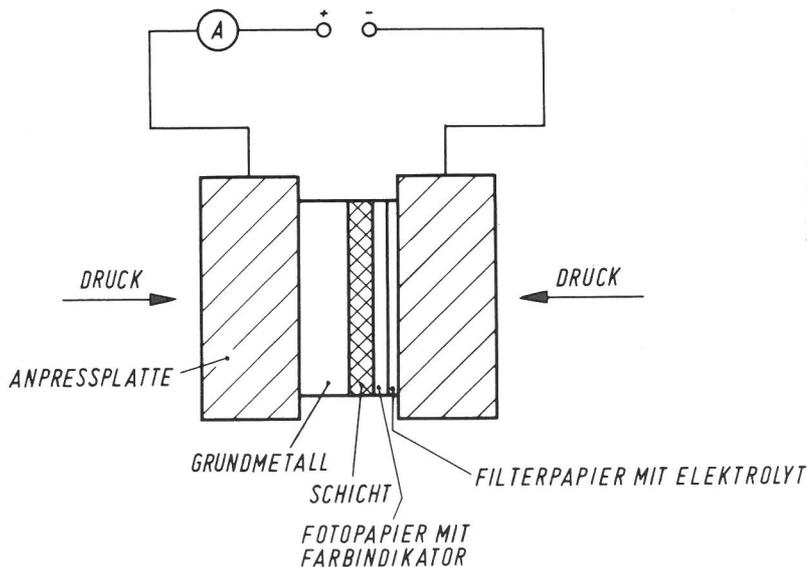


Bild 69
Schema des Porenprüfgerätes

Durch den Anpreßdruck wird der zu prüfende metallische Überzug durch den im Filterpapier und im Photopapier enthaltenen Elektrolyten benetzt. Je nach Zusammensetzung des Elektrolyten korrodiert das Grundmaterial in den Poren des Überzuges (gesamtstromlose Reaktion) oder wird durch Anlegen einer Fremdspannung anodisch aufgelöst. Die in Lösung gehenden Ionen des Grund-

materials bilden nun mit dem im Photopapier bzw. Filterpapier vorhandenen Farbindikator ein farbiges Reaktionsprodukt und zeigen somit das Vorhandensein von Poren an. Da nur im Idealfall, d. h. beim Vorliegen von Edelmetallüberzügen, der Überzug selbst nicht angegriffen wird, ergibt sich im allgemeinen bei der Wiederholung der Prüfung auf demselben Oberflächenbereich eine erhöhte Porigkeit, die jedoch nur durch ein ebenfalls erfolgreiches Auflösen des Überzuges und das damit verbundene Entstehen neuer Poren vorgetäuscht wird. Gleichzeitig können bereits vorhandene Poren durch Reaktionsprodukte wieder verstopft werden. Die Porenprüfung kann daher im allgemeinen lediglich als qualitative Prüfmethode bezeichnet werden.

Bei den Untersuchungen wurde der Anpreßdruck im Bereich zwischen 2,4 und 8 kp/cm² gewählt. Bei höheren Werten wird der Elektrolyt aus dem Filterpapier herausgepreßt und eine Prüfung somit nicht mehr möglich. Die maximal angewandte Stromdichte zur Auflösung des Grundmaterials betrug 8 mA/cm². Für höhere Werte ergab sich hier bei längeren Elektrolysezeiten eine Gasentwicklung, die ebenfalls den Elektrolyten aus dem Filterpapier herausdrückte.

In Vorversuchen wurden einige in der Literatur angegebene Elektrolyte und Farbindikatoren [30, 31] auf ihre Anwendbarkeit für die vorliegenden Überzugssysteme geprüft. Optimale Ergebnisse, d. h. scharf abgegrenzte Porenbilder wurden bei Verwendung des folgenden Elektrolyten erreicht:

5 g/l Kaliumhexacyanoferrat III

7,5 g/l Natriumchlorid

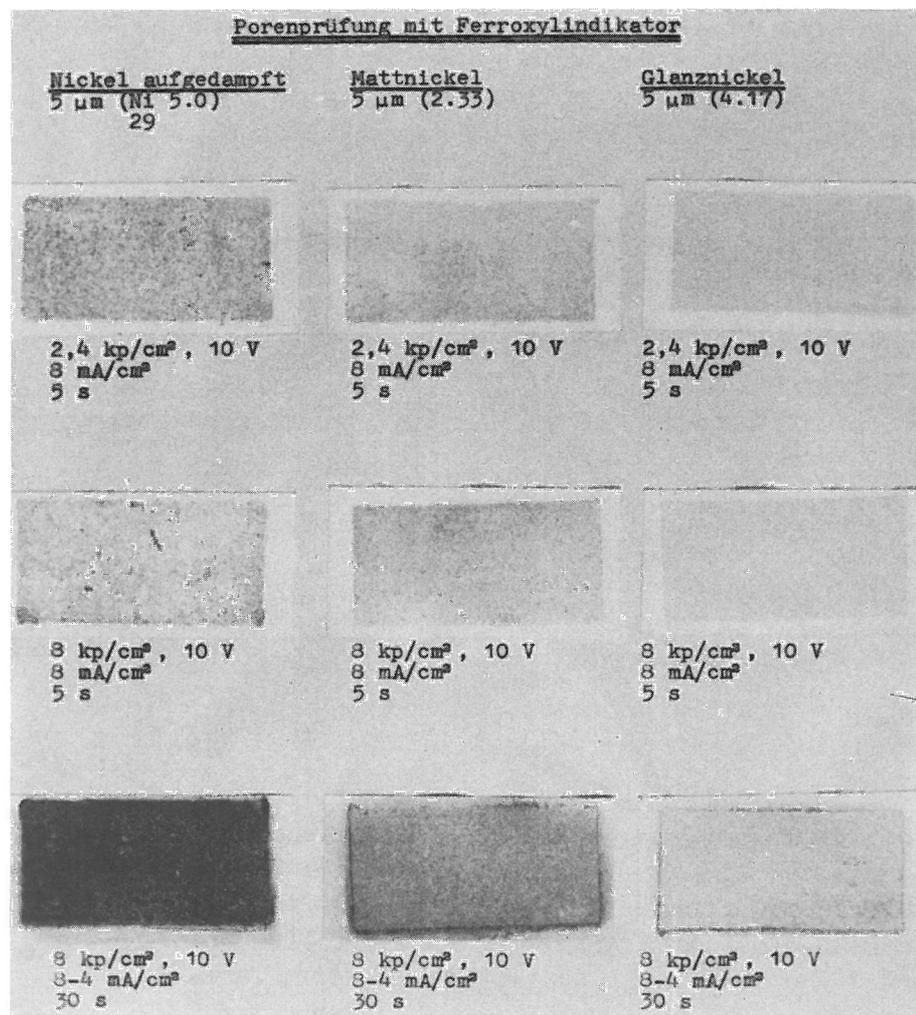


Bild 70
Porenbilder
5 µm dicker
Nickelschichten

Das als zweiwertiges Ion in Lösung gehende Eisen setzt sich mit dem Kaliumhexacyanoferrat III um und bildet das bekannte Turnbells Blau, an dem die Poren auf dem Kontaktphotopapier (Firma Agfa, Sorten LW 1, LH 1) zu erkennen sind. Bei einer Stromdichte von 8 mA/cm^2 war je nach Art des untersuchten Objektes eine Elektrolysedauer von 5 bis 30 s erforderlich. Darüber hinaus ließen sich jedoch auch sehr gute Porenbilder ohne die Anwendung von Fremdstrom erreichen.

Für jeweils mit einer Schichtdicke von $5 \mu\text{m}$ hergestellte Nickelüberzüge zeigt Bild 70 das Ergebnis der Porositätsmessungen für verschiedene Versuchsbedingungen.

Unabhängig von den Versuchsbedingungen zeigt sich in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der elektrochemischen Untersuchungen, daß die Mattnickelschichten weniger porig sind als Aufdampf-Nickelschichten. Die geringste Porigkeit wiesen die Glanznickelschichten auf, die sich jedoch aus elektrochemischen Gründen verhältnismäßig unedel verhalten. In Bild 71 ist das Ergebnis einer fremdstromlosen Porositätsmessung für die mit den Schichtdicken 2, 5 und $10 \mu\text{m}$ verschieden hergestellten Nickelüberzüge wiedergegeben.

Auch hier zeigt sich deutlich, unabhängig von der Schichtdicke, das bereits dargestellte Ergebnis bezüglich der größeren Porigkeit im Aufdampfverfahren hergestellter Überzüge.

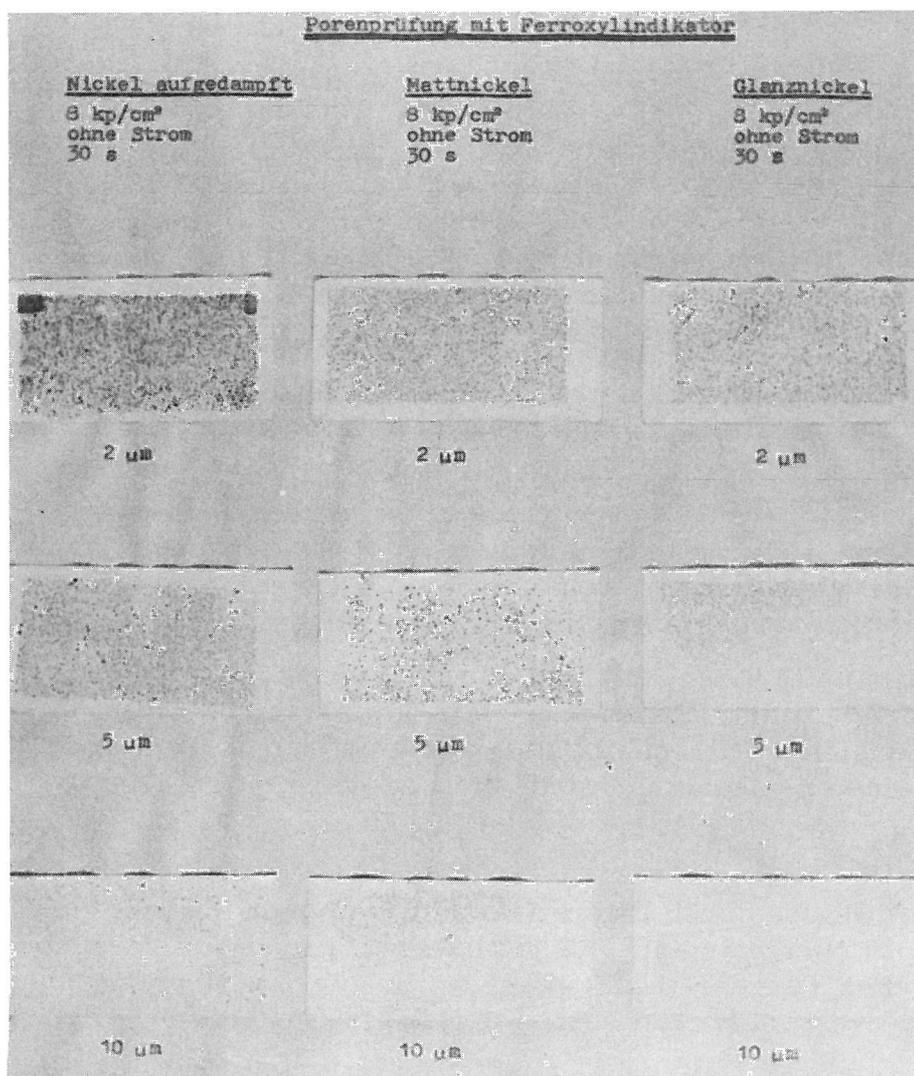


Bild 71
Porenbilder
von Nickelüber-
zügen

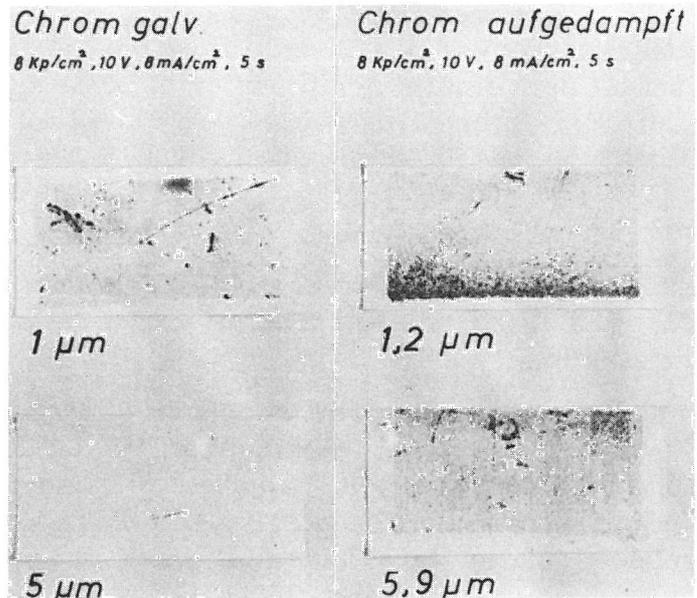
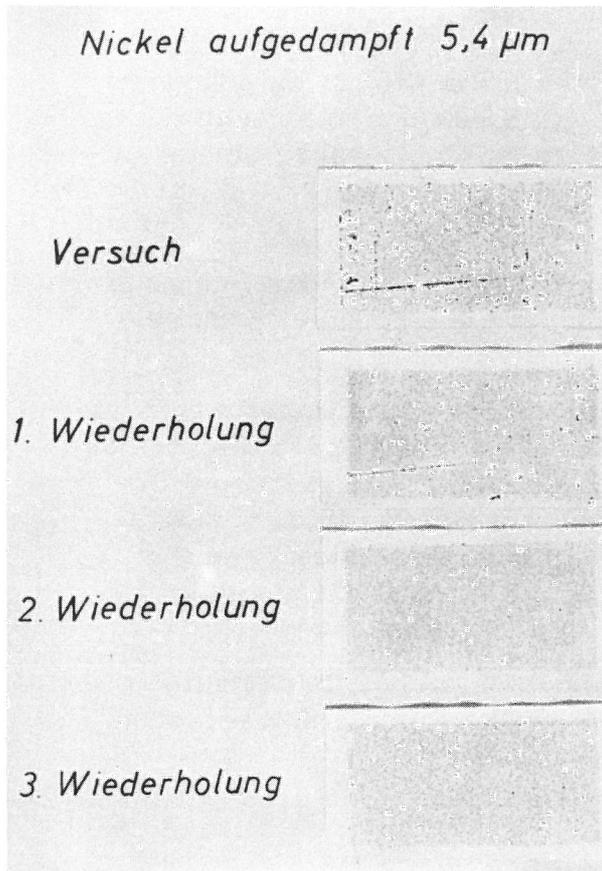


Bild 73
Porenbilder von
Chromschichten

Bild 72
Reproduzierbarkeit von Poren-
bildern

Die Reproduzierbarkeit dieser Messungen ist in Bild 72 an einer $5,4 \mu\text{m}$ dicken Nickelaufdampfschicht veranschaulicht, die nacheinander viermal ohne Anwendung von Fremdstrom für jeweils 30 s getestet wurde.

Für den Fall $1 \mu\text{m}$ und $5 \mu\text{m}$ dicker Chromüberzüge zeigt Bild 73 das Ergebnis der Porenmessung, das in Übereinstimmung mit den bereits genannten Aussagen steht.

Die Untersuchung von Aluminiumüberzügen ergab, daß diese sehr porenarm hergestellt werden konnten. Bei gleichartig fremdstromlos durchgeführten Messungen zeigte bereits eine $5 \mu\text{m}$ dicke Aluminiumschicht eine geringere Porosität als $10 \mu\text{m}$ dick galvanisch hergestellte Glanznickelschichten.

Demgegenüber wiesen aufgedampfte Titanschichten bei gleicher Dicke eine vergleichsweise größere Porigkeit auf, die etwa der der Mattnickelschichten entsprach. Sehr deutlich läßt sich am Porenbild auch der bereits mehrfach erwähnte Übergang zwischen einer glänzend und einer matt aufgedampften Titanschicht erkennen (Bild 74).

Während im unteren Teil des Bildes durch eine stärkere Erwärmung mittels Elektronenstrahl eine weniger porige, glänzende Titanschicht erzeugt wurde, erscheint die Schicht im oberen Teil des Bildes matt und in Übereinstimmung mit den metallographischen Versuchsergebnissen (Kapitel 3.3) wesentlich stärker porig.

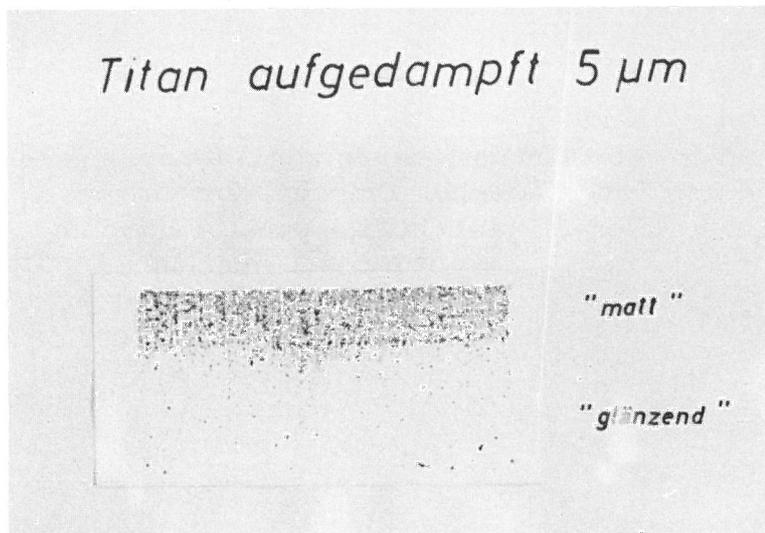


Bild 74
Porenbild einer teilweise glänzend und matt aufgedampften Titan-Schicht

Das wesentliche Ergebnis der Porenmessungen bezüglich einer stärkeren Porigkeit der im Aufdampfverfahren hergestellten Überzüge gegenüber galvanisch aufgetragenen Schichten steht in guter Übereinstimmung mit Untersuchungsergebnissen über die Porigkeit von $2\ \mu\text{m}$ und $5\ \mu\text{m}$ dicken Gold- bzw. Goldlegierungsschichten, die durch Aufstäuben, Aufdampfen, galvanisch und durch Plattieren auf Nickelblech erzeugt wurden [17]. Elektrographische Porenmessungen ergaben, daß die Aufdampfschichten mit Abstand am porigsten waren, während die galvanisch hergestellten Schichten die geringste Porenzahl aufwiesen. Zum gleichen Ergebnis führen im Bereich der elektronischen Industrie durchgeführte Untersuchungen über den Porengehalt von bis zu $10\ \mu\text{m}$ dicken Goldüberzügen auf Substraten aus Aluminiumkeramik in Abhängigkeit von der Herstellungsart [16]. Sowohl elektrographische Porenmessungen als auch praxisnahe Überprüfungen mit dem Salpetersäuretest zeigen, daß die mittels Elektronenstrahlverdampfung hergestellten Schichten wesentlich poriger sind als galvanotechnisch erzeugte. Darüber hinaus zeigen diese Untersuchungen, daß auch die Stromart bei der galvanischen Metallabscheidung auf die Porigkeit der Schichten von Einfluß ist. So nimmt die Porigkeit der Goldschichten bei gleicher Schichtdicke in der Reihenfolge mit Gleichstrom, mit asymmetrischem Wechselstrom und mit pulsierendem Gleichstrom (Pulse Plating) hergestellter Schichten stark ab. Diese Untersuchungsergebnisse werden auf Grund Rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen durch die verschieden strukturiert aufgebauten Schichten erklärt.

4.4 Dynamisch-galvanostatische Untersuchungen

Wie die Aufnahme quasi-stationärer, potentiostatischer Stromdichte-Potentialkurven gezeigt hat (Kapitel 4.2), läßt sich das Elektrodenverhalten der verschiedenen Systeme Überzug/Grundmetall in aggressiveren Medien nur mit Hilfe dynamischer Meßmethoden untersuchen. In diesem Zusammenhang wurden galvanostatische Ein- und Ausschaltkurven in $1\ \text{n}\ \text{H}_2\ \text{SO}_4$ aufgenommen, die gleichzeitig zur Charakterisierung der Phasengrenzverhältnisse die Bestimmung der Doppelschichtkapazität zulassen.

Die Versuchsanordnung ist schematisch in Bild 75 angegeben.

Überprüft wurden $2\ \mu\text{m}$, $5\ \mu\text{m}$ und $10\ \mu\text{m}$ dick hergestellte Mattnickel- und Glanznickelschichten sowie im Aufdampfverfahren hergestellte Überzüge. Zum Vergleich dienten Walznickel sowie $30\ \mu\text{m}$ dick galvanisch abgeschiedene Matt-

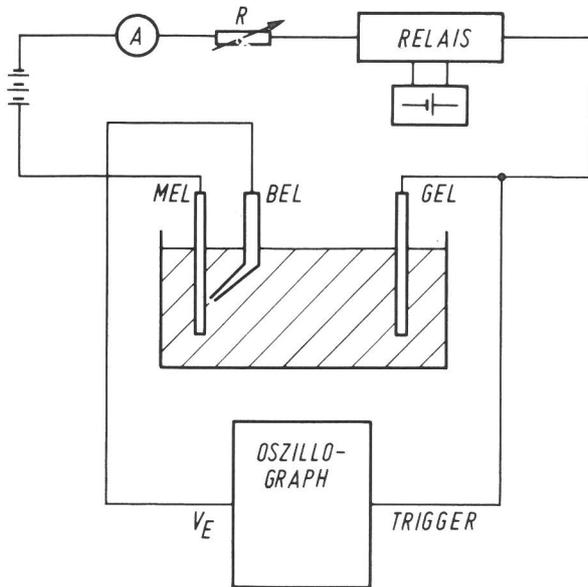


Bild 75

Versuchsanordnung zur Aufnahme galvanostatischer Einschaltkurven

Geräteliste: Oszillograph, Tektronix Typ 549, Einschub 1A1
Relais, C.P. Claire & Co. (Chicago) Typ HG 1003

nickelschichten und unbeschichtetes Eisengrundmaterial. Nach vorheriger Eichung der galvanostatischen Meßanordnung mit gleichen Proben wurde der zeitliche Potentialverlauf der Proben entweder gleich nach dem Einbringen in die Meßzelle oder nach einer bestimmten Zeit, während derer sich das Ruhepotential einstellen konnte, mit einem Speicheroszillographen gemessen und photographisch registriert. Die Einschaltzeit des benutzten Quecksilberrelais betrug zwischen 10^{-8} und 10^{-5} s. Bei einigen sich sehr träge verhaltenden Systemen wurde der Potentialverlauf mit einem Schreiber aufgezeichnet. Die Einschaltstromdichte betrug in allen Fällen $i = 0,8 \text{ A/cm}^2$. Ein Einfluß der Lagerungszeit im Exsikkator zwischen der Schichtherstellung und dem Einbringen in die Meßzelle konnte nicht festgestellt werden.

Zunächst sei auf das Verhalten von Walznickeloberflächen zum einen und das des Stahlgrundmaterials auf der anderen Seite eingegangen.

Den typischen Potential-Zeitverlauf einer Walznickelprobe, die unmittelbar nach dem Einbringen in die Meßzelle mit $0,8 \text{ A/cm}^2$ beaufschlagt wurde, zeigt Bild 76.

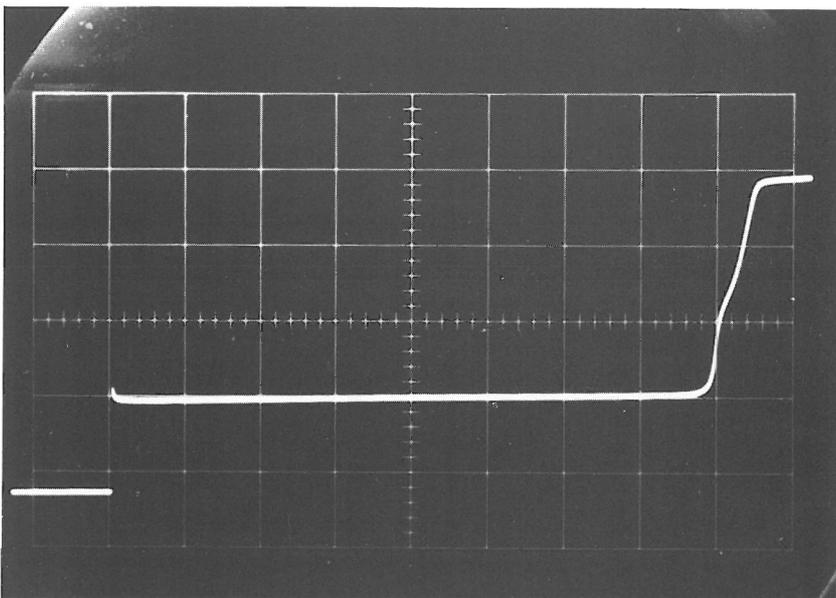


Bild 76

Einschaltverhalten einer Walznickel-Elektrode;
Ordinate $0,5 \text{ V/cm}$
Abszisse 20 ms/cm

Unmittelbar nach dem Einschalten erhöht sich das Elektrodenpotential einschließlich des Ohm'schen Spannungsabfalls um etwa 680 mV gegenüber dem Ausgangspotential, wobei die Elektrode passiviert wird. Es folgt eine im allgemeinen nicht auftretende und im vorliegenden Fall etwa 160 ms betragende Verweilzeit bei diesem Elektrodenpotential, die in Anlehnung an aus der Literatur bekannte Untersuchungen [19] für die Erzeugung einer homogenen, zur Passivierung geeigneten Walznickeloberfläche benötigt wird. Die aus 13 Einzelversuchen gemittelte Verweilzeit betrug 180 ms. Anschließend erhöht sich das Elektrodenpotential über einen zweiten Haltepunkt bei etwa 1,14 V auf den stationären Wert von 2,02 V. Beim zweiten Haltepunkt wird, wie auch kapazitive Messungen und die Untersuchung des potentialmodulierten Reflexionsvermögens gezeigt haben [32] eine aufoxydierte, stabile Modifikation der beim Passivierungspotential gebildeten primären Passivschicht erzeugt, während der stationäre Endwert durch die Sauerstoffentwicklung an der passiven Elektrode gekennzeichnet ist.

Wartet man vor dem Einschaltvorgang die Einstellung des Ruhepotentials ab, so ergibt sich prinzipiell der gleiche zeitliche Potentialverlauf der Mattnickelprobe, jedoch verringert sich die Verweilzeit beim Passivierungspotential (Bild 77).

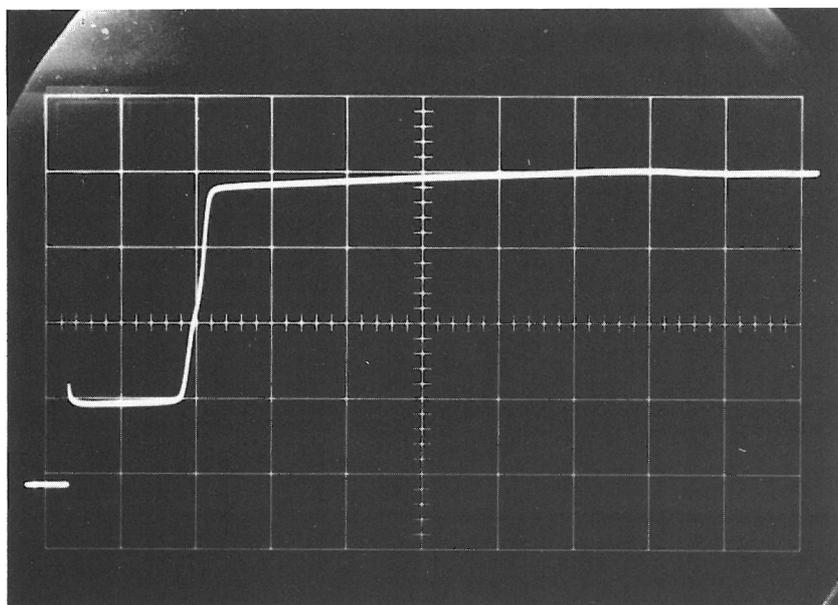


Bild 77
Galvanostatisches Einschaltverhalten einer Walznickel-Elektrode nach Einstellung des Ruhepotentials;
Ordinate 0,5 V/cm
Abszisse 50 ms/cm

Bei dieser Probe betrug die Wartezeit zwischen dem Einbringen in die Meßzelle und dem Einschaltvorgang 5 h, wobei sich ein Ruhepotential von $V_E = -85$ mV einstellte, das mit den Daten der Ruhepotentialmessungen (Kapitel 4.1) gut übereinstimmt. Die Verringerung der Verweilzeit beim Passivierungspotential auf den Wert von etwa 80 ms, also die Hälfte des aus Bild 76 zu entnehmenden Wertes, stützt die geäußerte Vermutung, daß während dieser Zeit durch Vorkorrosion ein zur Passivierung der Oberfläche geeigneter Oberflächenzustand erzeugt wird.

Zur Untersuchung des Eisengrundmaterials wurde wegen der größeren zu erfassenden Zeiträume die Potentialänderung mit einem Schreiber aufgenommen. Gleichzeitig wurde der Kurvenverlauf in den entscheidenden Bereichen oszillographisch überprüft. Bild 78 gibt den Potentialverlauf der Eisenelektrode in 1 n H_2SO_4 bei einer Stromdichte von $0,8$ A/cm² wieder.

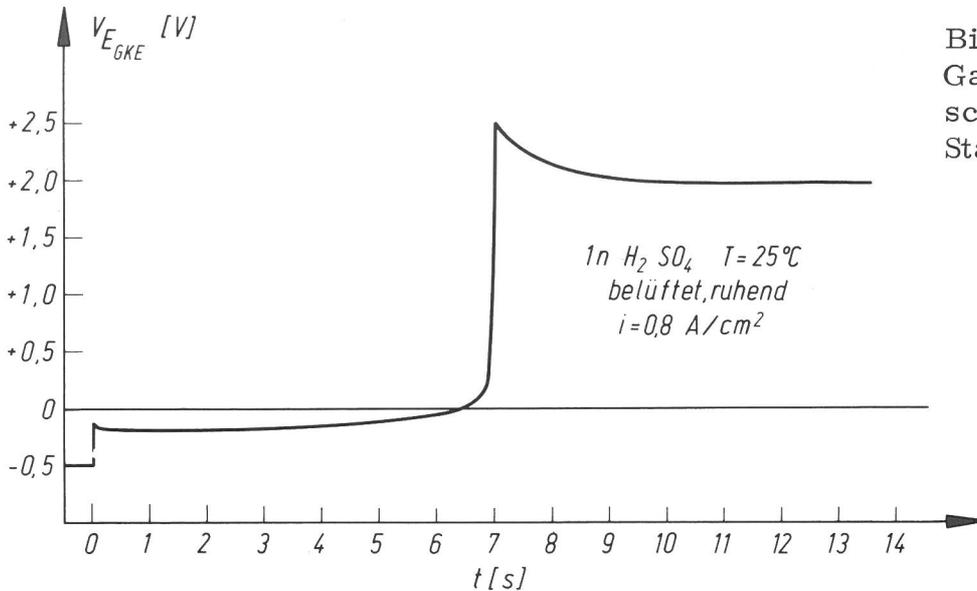


Bild 78
Galvanostatisches Einschaltverhalten des Stahl-Grundmaterials

Der Verlauf der galvanostatischen Ladekurve stimmt gut mit Literaturwerten überein [33]. Nach Einschalten des anodischen Stroms mit einem Betrag größer als die zur Passivierung notwendige kritische Stromdichte springt das Elektrodenpotential des aktiven Eisens von - 500 mV zunächst auf einen positiveren Wert von - 200 mV, bei dem eine FeSO_4 - Bildung einsetzt und verharrt dort solange, bis bei hinreichender Verengung der Poren in dieser primären Salzbedeckung der Anstieg der wahren Stromdichte das Potential über das Passivierungspotential hinauschiebt. Nach Ablauf dieser Verweilzeit springt das Potential zu einem stark positiven Wert im Bereich der Sauerstoffabscheidung von etwa 2 V. Da die Bildung der primären Salzdeckschicht rührabhängig ist, ergeben sich für den Fall keiner Rührung und einer definierten Rührung unterschiedliche Verweilzeiten, die bei den gewählten Versuchsbedingungen, gemittelt aus jeweils acht Einzelmessungen, 7,4 s ohne Rührung bzw. 44,5 s mit Rührung betragen.

Eine typische Einschaltkurve für 30 μm dick abgeschiedene Mattnickelüberzüge zeigt Bild 79.

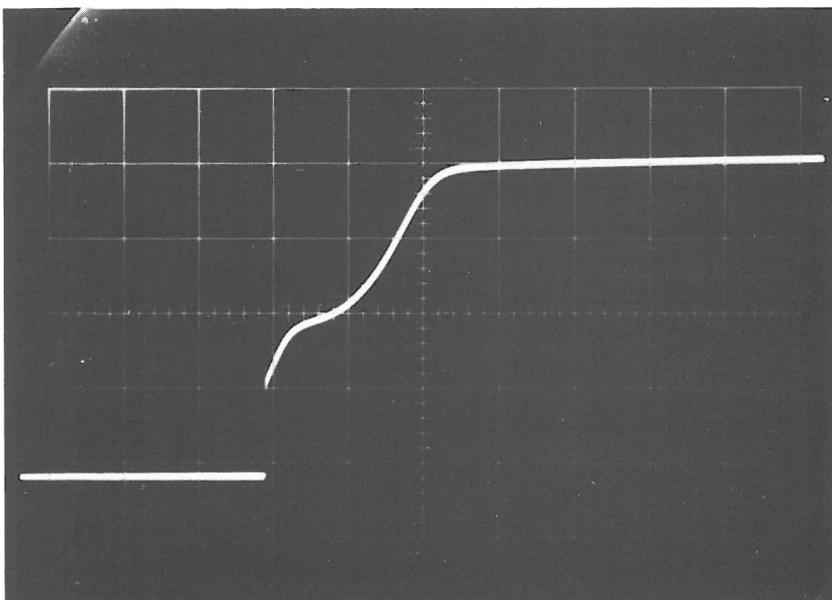


Bild 79
Galvanostatisches Einschaltverhalten von Mattnickel (Dicke 30 μm);
Ordinate 0,5 V/cm
Abszisse 5 ms/cm

Wie im Falle der Walznickelelektroden springt das Elektrodenpotential unmittelbar nach dem Einschaltvorgang auf einen etwa 600 mV gegenüber dem Ausgangspotential erhöhten Wert, bei dem die Elektrode passiviert wird. Anders als bei Walznickelelektroden steigt das Elektrodenpotential jedoch über einen zweiten Haltepunkt bei etwa 1 V innerhalb von ungefähr 12 ms auf den stationären Endwert der Sauerstoffentwicklung bei 2,1 V. Schätzt man aus der zwischen dem ersten und zweiten Haltepunkt liegenden Zeit und der Stromdichte gemäß der folgenden Gleichung

$$d = \frac{M \cdot Q}{2n \cdot F \cdot \rho \cdot \sigma}$$

d = Schichtdicke

M = Molekulargewicht von NiO_n

Q = Ladungsmenge

n = Oxydationsgrad von NiO_n

F = Faraday-Konstante

ρ = Dichte von NiO_n

σ = Rauigkeitsfaktor

die Dicke des gebildeten Passivoxids unter den angegebenen Annahmen ab, so erhält man gemittelt aus 23 Einzelmessungen einen Wert von 3 Å, der recht gut mit gültigen Vorstellungen übereinstimmt [34]. Die Doppelschichtkapazität C_D läßt sich aus dem Anstieg der Potentialkurve zum Zeitpunkt des Einschaltens gemäß der folgenden Gleichung bestimmen [35].

$$C_D = \frac{i}{\frac{dV_E}{dt}}$$

Aus 23 Einzelmessungen gemittelt ergibt sich für die Mattnickelschichten ein Wert von C_D = 570 μF/cm². Dieser Wert ist etwa um den Faktor 10 größer als der von glatten Metalloberflächen bekannte Wert. Der verhältnismäßig große Betrag kommt wahrscheinlich durch die große Rauheit der Mattnickeloberflächen zustande, die aus den Rasterelektronen-mikroskopischen Untersuchungen deutlich wird (Kapitel 3.3).

Im Rahmen der Meßgenauigkeit übereinstimmende Kurvenverläufe und Meßwerte ergeben sich im Falle 10 μm, 5 μm und 2 μm dicker Mattnickelüberzüge. Abweichungen hiervon zeigten sich, wenn vor dem Einschaltvorgang die Einstellung des Ruhepotentials abgewartet wurde. Bild 80 zeigt die Einschaltkurve einer 10 μm dicken Mattnickelschicht, nachdem sich während einer 5 h Lagerzeit im Elektrolyten das Ruhepotential von - 215 mV eingestellt hatte.

Es ergibt sich eine verlängerte Verweilzeit beim Passivierungspotential, die nochmals zunimmt, wenn man die Einstellung des Ruhepotentials für einen Zeitraum von 24 h abwartet (Bild 81).

Offensichtlich wird nach derartig langen Wartezeiten die Mattnickelschicht im Bereich potentieller Poren so angegriffen, daß ein Grundmetalleinfluß zum Tra-

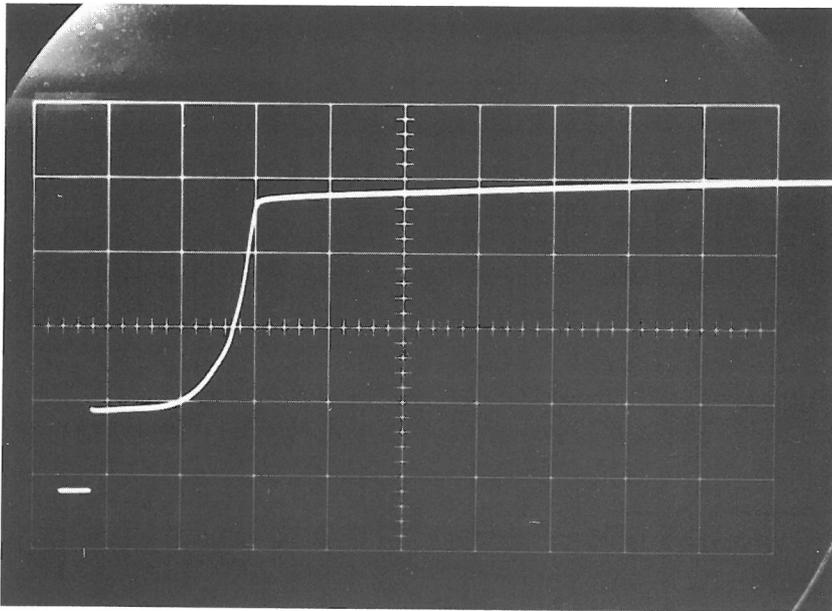


Bild 80
Galvanostatisches Einschaltverhalten von Mattnickel nach 5stündiger Einstellung des Ruhepotentials (Dicke $10\ \mu\text{m}$); Ordinate $0,5\ \text{V/cm}$
Abszisse $50\ \text{ms/cm}$

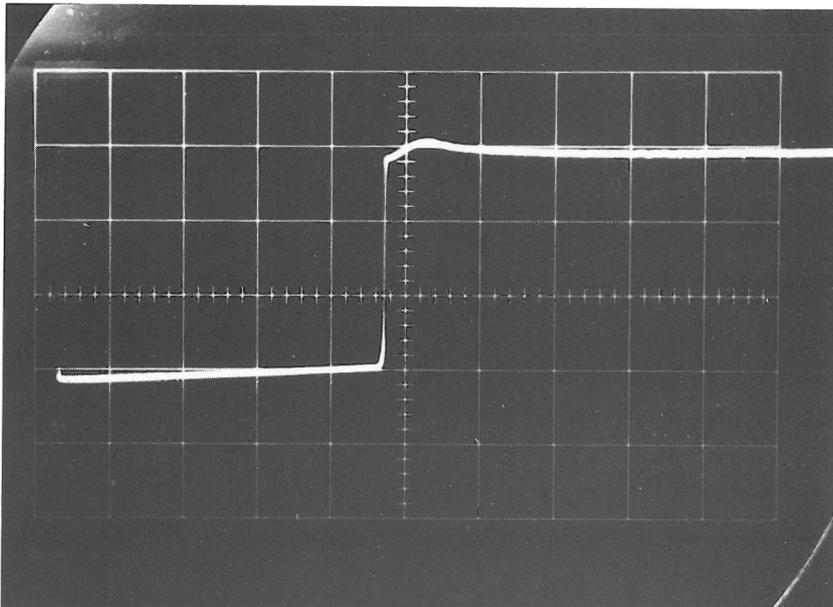


Bild 81
Galvanostatisches Einschaltverhalten von Mattnickel nach 24stündiger Einstellung des Ruhepotentials (Dicke $10\ \mu\text{m}$); Ordinate $0,5\ \text{V/cm}$
Abszisse $0,5\ \text{s/cm}$

gen kommt: Das Ruhepotential wird in Richtung auf den Wert des Eisens stark erniedrigt (z.B. Wartezeit 24 h, Ruhepotential $-380\ \text{mV}$) und die Verweilzeit beim Passivierungspotential wird stark verlängert, also in eine Richtung verändert, die dem Verhalten des Eisengrundmaterials nahekommt. In Übereinstimmung hiermit ergeben sich diese charakteristischen Veränderungen bei $2\ \mu\text{m}$ dicken Mattnickelschichten bereits nach geringeren Lagerzeiten wie etwa nach 2 h (Ruhepotential $-360\ \text{mV}$), was in Bild 82 wiedergegeben wird.

Die Einschaltkurven $10\ \mu\text{m}$, $5\ \mu\text{m}$ und $2\ \mu\text{m}$ dick aufgedampfter Nickelschichten weisen innerhalb der Meßgenauigkeit ebenfalls keine wesentlichen Unterschiede zum Verhalten der Mattnickelüberzüge auf. Das weist, wie bereits aus den übrigen elektrochemischen Messungen geschlossen werden konnte, darauf hin, daß die Mattnickel- und die Aufdampfnickelschichten aus Material mit vergleichbarem Reinheitsgrad bestehen. Bei den $5\ \mu\text{m}$ dicken Schichten beträgt die Erhöhung des Potentials des ersten Haltepunktes (Passivierung) gegenüber dem Ausgangswert vor Einschalten des Stromes etwa $50\ \text{mV}$ und bei den $2\ \mu\text{m}$ dicken Überzügen etwa $150\ \text{mV}$ mehr im Vergleich zu den entsprechenden Werten bei

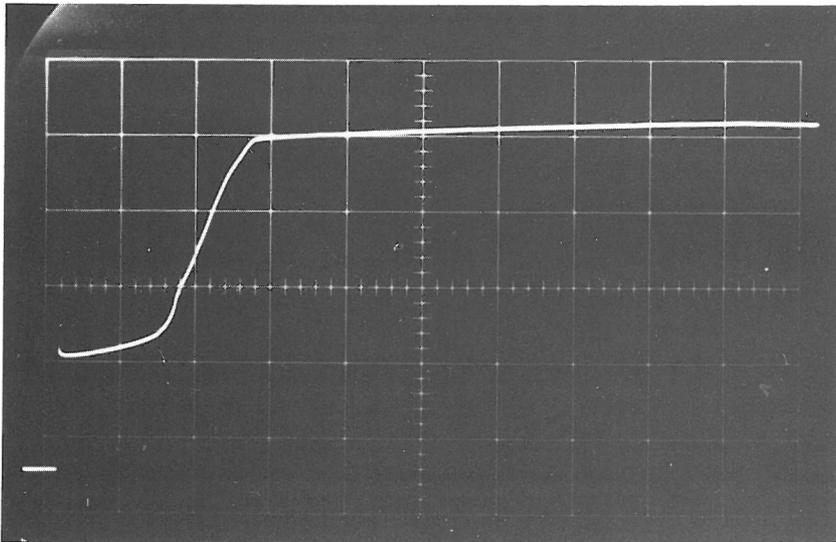


Bild 82

Galvanostatisches Einschaltverhalten einer $2\ \mu\text{m}$ dicken Mattnickelschicht nach 2stündiger Einstellung des Ruhepotentials;
 Ordinate $0,5\ \text{V/cm}$
 Abszisse $50\ \text{ms/cm}$

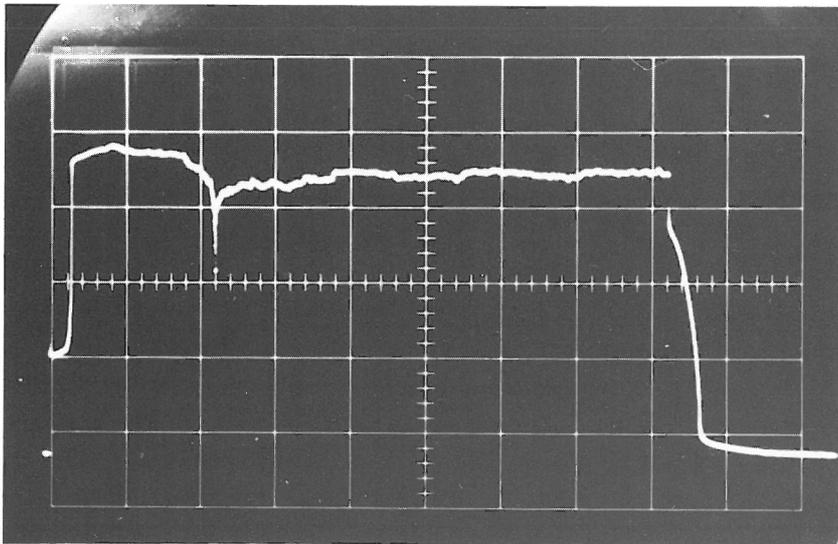


Bild 83

Galvanostatisches Einschaltverhalten von $2\ \mu\text{m}$ dick aufgedampftem Nickel;
 Ordinate $0,5\ \text{V/cm}$
 Abszisse $0,5\ \text{s/cm}$

den Mattnickelschichten. Dies ist offensichtlich damit zu begründen, daß das Ausgangspotential infolge einer größeren Porigkeit dieser Schichten negativer ist als das der porenärmeren Mattnickelüberzüge. Eine in die gleiche Richtung weisende, gegenüber den Mattnickelüberzügen veränderte Kurvenform ergibt sich, wenn vor dem Einschalten des Stromes die Einstellung des Ruhepotentials abgewartet wird (Bild 83).

Nach einer Stunde Verweilzeit im Elektrolyten stellte sich bei dieser $2\ \mu\text{m}$ dicken Aufdampfnickelschicht ein Ruhepotential von $-420\ \text{mV}$ ein. Zunächst ergibt sich die bereits bekannte und auf den Grundmetalleinfluß zurückzuführende verlängerte Verweilzeit beim Ruhepotential. Nach Durchlaufen der gesamten Einschaltkurve stellt sich jedoch kein stabiler, stationärer Endwert mehr ein, sondern es ergeben sich starke Schwankungen. Offenbar treten immer wieder so viele Poren im Überzug auf, daß das Potential kurzzeitig fast auf den Wert des passiven Eisens fällt, da die Verweilzeit des Eisens beim Passivierungspotential einige Sekunden beträgt (s. Bild 78). Durch Verstopfen der Poren mit Reaktionsprodukten kann das Potential dann wieder auf einen Wert im Bereich der Sauerstoffabscheidung ansteigen. Diese beschriebenen "Stromoszillationen"

wurden in wesentlich geringerem Maße und dann nur bei den $2\ \mu\text{m}$ dicken Mattnickelschichten beobachtet. Der Potentialabfall auf das Ausgangspotential nach etwa 4 s ist eine Folge der Stromabschaltung. Die aus den Einschaltkurven ermittelte Doppelschichtkapazität beträgt im Mittel $150\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Die Abnahme gegenüber den Mattnickelschichten ist auf eine vergleichsweise geringere Oberflächenrauheit zurückzuführen, wie auch in den Rasterelektronen-mikroskopischen Aufnahmen zum Ausdruck kommt.

Entsprechendes gilt für die Doppelschichtkapazität von Glanznickelschichten, für deren Mittelwert sich im Falle der $10\ \mu\text{m}$ dicken Schichten beispielsweise $125\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ergibt. Rasterelektronen-mikroskopische Untersuchungen zeigen zwar, daß diese Überzüge selbst sehr glatt sind, jedoch muß bemerkt werden, daß auch bei diesen Schichten die große Rauheit des Grundmaterials weitgehend reproduziert wird und somit die verhältnismäßig großen Kapazitätswerte zu erwarten sind. Der Verlauf der galvanostatischen Einschaltkurven der $10\ \mu\text{m}$, $5\ \mu\text{m}$ und $2\ \mu\text{m}$ dicken Glanznickelüberzüge zeigt innerhalb der Meßgenauigkeit ebenfalls keine wesentlichen Unterschiede im Vergleich zu den entsprechenden Mattnickelüberzügen. Bemerkenswert ist lediglich, daß im Vergleich zu den Mattnickelschichten die Potentialdifferenz zwischen dem Ausgangspotential und dem ersten Haltepunkt wie im Falle der Aufdampfschichten um etwa $150\ \text{mV}$ höher liegt. Beim Glanznickel ist dies jedoch, wie auch die elektrographischen Porenmessungen ergeben haben, nicht auf eine stark porige Schicht, sondern auf die Tatsache zurückzuführen, daß das Ruhepotential der Glanznickelschichten durch die eingebauten organischen Glanzbildnermoleküle unedler ist. Dieses bereits in den potentiostatischen Stromdichte-Potentialkurven zutage tretene unedlere Verhalten wird besonders deutlich, wenn vor dem Einschalten des Stromes die Einstellung des Ruhepotentials für einige Zeit abgewartet wird. So wird eine $10\ \mu\text{m}$ dicke Glanznickelschicht während 5 h in 1 n Schwefelsäure so stark angegriffen, daß bei den Einschaltkurven die Verweilzeit wesentlich durch die Reaktion des Eisengrundmaterials bestimmt wird. Im vorliegenden Fall beträgt die Verweilzeit beim Passivierungspotential 3,6 s im Vergleich zu etwa 7 s für reines Eisen jeweils ohne Rührung.

Zusätzlich zu den galvanostatischen Einschaltkurven wurden entsprechende Ausschaltkurven aufgenommen und ausgewertet. Hieraus ergeben sich jedoch keine zusätzlichen Aussagen, die über die bereits diskutierten Ergebnisse hinausgehen.

5. Korrosionsverhalten des Systems Überzug/Grundmetall in künstlichen Klimaten und bei Freiluftbewitterung

Aussagen über das Korrosionsverhalten von Werkstoffen in einem bestimmten Klima lassen sich nach dem derzeitigen Stand der Technik auf dem Gebiet der Korrosionsprüfungen streng genommen nur durch langzeitige Auslagerungen eben in diesem Klima erreichen. Insbesondere bei atmosphärischer Korrosion sind es zu viele Faktoren, die die Korrosion verursachen bzw. beeinflussen können [36], als daß es möglich ist, durch einfache Laborversuche definierte Aussagen über die Lebensdauer der Werkstoffe in einem bestimmten Klima machen zu können. Aus diesem Grunde wurden die hergestellten Systeme Überzug/Grundmetall einem Freiluft-Bewitterungsversuch über mehrere Jahre auf dem Dach der BAM unterzogen. Auf der anderen Seite ist die Praxis auf kurzzeitig zu ermittelnde Aussagen über das Korrosionsverhalten von Werkstoffen und damit auf definierte Kurzzeitprüfungen angewiesen. Bei der Auswahl der korrosiven Prüfbedingungen und bei dem Bemühen, die Prüfdauer zu verkürzen, darf jedoch nicht übersehen werden, daß der Mechanismus und das Erscheinungsbild der Korrosion, wie sie im Naturversuch vorliegen, im zeitgerafften Bild nicht verändert, sondern reproduziert werden müssen. Darüber hinaus soll das Prüfverfahren auch den zeitlichen Verlauf der Korrosion erkennen lassen und nicht eine abrupte Zerstörung des Werkstoffes bewirken. Das bedeutet, daß also je nach der Beschaffenheit des zu prüfenden Teiles verschiedene geartete Prüfungen angewandt werden müssen. Durch Kombination von Erfahrungswerten in den verschiedenen natürlichen Klimaten einerseits und Werten, die andererseits in künstlichen Normklimaten gewonnen werden, lassen sich Näherungswerte für die Lebensdauer von Korrosionsschutzschichten für die Praxis ermitteln [37]. In diesem Zusammenhang wurden für die im übrigen vorwiegend vergleichenden Korrosionsprüfungen zwei künstliche Klimatests ausgewählt, die zum einen einem Tropenklima und zum anderen angenähert einer Industrielatmosphäre entsprechen, worauf im folgenden näher eingegangen wird.

5.1 Korrosionsverhalten in künstlichen Klimaten

Die Prüfungen wurden zum einen im Schwitzwasser-Wechselklima nach DIN 50 017 und zum anderen im Schwitzwasser-Wechselklima mit schwefeldioxidhaltiger Atmosphäre nach DIN 50 018 durchgeführt.

Beim Schwitzwasser-Wechselklima (SFW DIN 50 017), das etwa einem Tropenklima entspricht, besteht jeder Prüfzyklus aus 24 h, wobei 8 h eine Temperatur von 40°C bei 100 % relativer Luftfeuchte und 16 h lang Raumtemperatur mit einer relativen Luftfeuchte von weniger als 75 % herrschen. Bei der zweiten Prüfung werden zusätzlich 0,2 l Schwefeldioxid in den Prüfraum geleitet, wobei eine Industrie- und Stadtluft simuliert werden soll [37] (SFW 0,2 S DIN 50 018). Ein Prüfzyklus entspricht einer Prüfrunde.

Die Prüfungen wurden 20 Runden lang durchgeführt. Geprüft wurden bis auf wenige Ausnahmen jeweils fünf Proben von gleicher Beschaffenheit. Die Rückseiten und Kanten der Proben, die im Falle der im Aufdampfverfahren hergestellten Überzüge nicht beschichtet waren, wurden durch einen witterungsbeständigen Lack (Firma Schering, Nolanlack) abgedeckt. Die Schichten wurden nach jeder Runde begutachtet und der prozentuale Rostangriff in Anlehnung an DIN 50 980 (Prüfung metallischer Überzüge - Auswertung von Korrosionsprüfungen) ermittelt. Bei der Beurteilung des Korrosionsangriffes wirkt erschwe-

rend, daß die Überzüge in Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren unterschiedliche Schichtdickenverteilungen aufwiesen (s. Kapitel 3.2). Daneben können ein unterschiedlicher Rostangriff, ein zum Teil erfolgtes Abblättern von Schichten bzw. eine Blasenbildung oder die Verfärbung von Überzügen ein stark subjektiv geprägtes Bild vom Korrosionsverlauf vermitteln. Zum Zwecke eines besseren Vergleiches und einer objektiveren Auswertung wurden daher von einem großen Teil der Proben Farbphotographien angefertigt.

Prüfung im Schwitzwasser-Wechselklima (SFW DIN 50 017)

Das Korrosionsverhalten der verschiedenen Nickelüberzüge zeigt Bild 84.

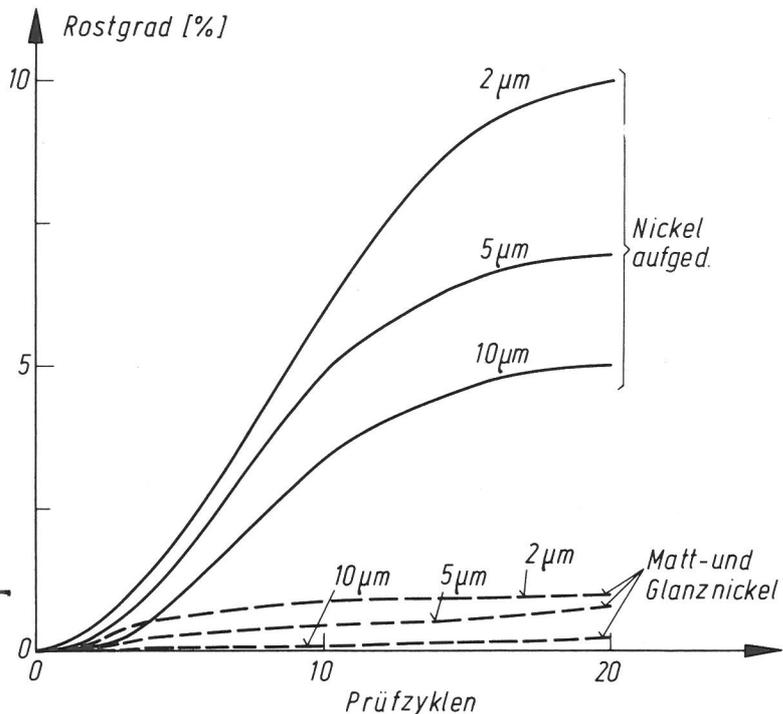


Bild 84
Korrosionsverhalten von Nickelschichten bei Prüfung nach SFW DIN 50 017

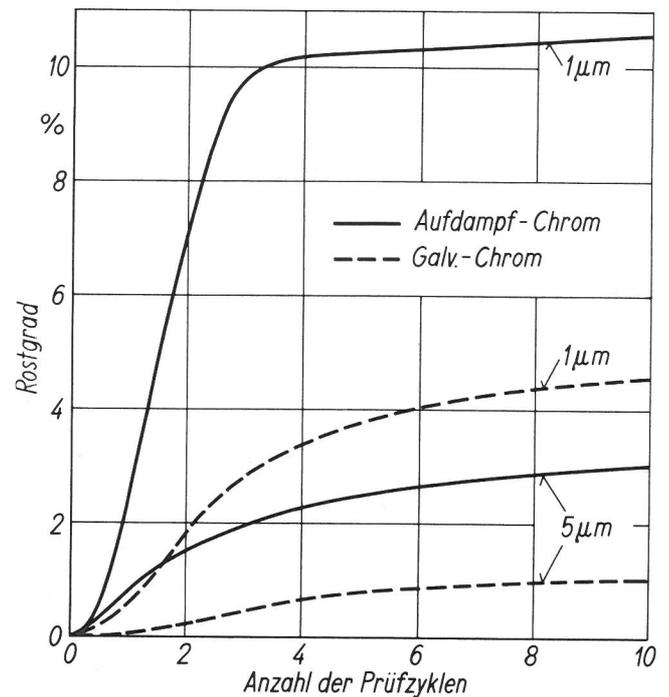


Bild 85
Korrosionsverhalten von Chrom-Schichten bei Prüfung nach SFW DIN 50 017

Unabhängig von der Schichtdicke zeigen die Nickelaufdampfschichten das vergleichsweise schlechteste Korrosionsverhalten, was offenbar auf die stärkere Porigkeit zurückzuführen ist. Mattnickel- und Glanznickelüberzüge verhalten sich bei diesem Test im Rahmen der Meßgenauigkeit etwa gleich gut. Die Glanznickelüberzüge zeigten zwar die größeren Rostflecken, jedoch lag die Summe der verrosteten Flächenelemente knapp unter dem für die Mattnickelschichten ermittelten Wert.

Das Korrosionsverhalten der Chromüberzüge für 10 Runden ist in Bild 85 wiedergegeben. Deutlich zeigen auch hier die normal aufgedampften Überzüge unabhängig von der Schichtdicke ein ungünstigeres Korrosionsbild.

Noch ungünstiger verhielten sich langsam aufgedampfte Chromüberzüge, während 5 μm "doppelt" aufgedampfte Chromüberzüge keinen Unterschied zu gleich dick galvanisch hergestellten Schichten aufwiesen.

Das Ergebnis der Korrosionsprüfungen für 1,5 μm dicke Zinnüberzüge zeigt Bild 86.

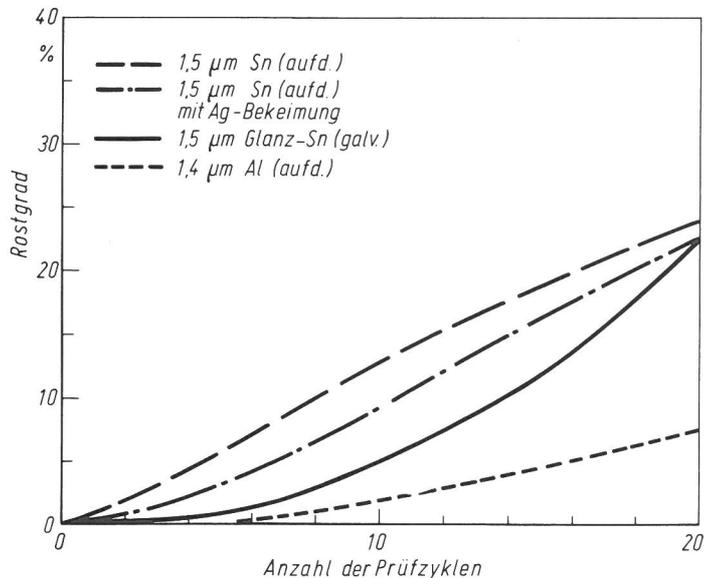


Bild 86
Korrosionsverhalten von
Zinn-Schichten bei Prü-
fung nach SFW DIN 50 017

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der elektrochemischen Untersuchungen verhalten sich die galvanisch erzeugten Zinnschichten auch in diesem praktischen Korrosionstest beständiger als die aufgedampften Schichten, wobei sich bei letzteren eine vorher aufgebrachte Silber-Haftvermittlungsschicht positiv auswirkt. Gleichzeitig wird ersichtlich, daß gleich dick erzeugte Aluminiumaufdampfschichten ein wesentlich besseres Verhalten zeigen.

Aluminiumüberzüge wurden bei Klimabeanspruchung durch Bildung der sogenannten Brunnenschwärze (amorphes Böhmit) dunkel gefärbt, was die Beurteilung der Proben erschwerte. Um dies zu vermeiden, wurden die Proben daher vor der Prüfung kurze Zeit in kochendem Wasser gelagert. Aluminiumüberzüge mit einer Schichtdicke von 5 µm wiesen nach 20 Runden etwa 10 % Rost auf, 10 µm dicke Schichten zeigten kaum Rostbefall (< 1 %) und dickere Schichten wurden überhaupt nicht angegriffen. Entsprechend hierzu zeigten auch 30 µm dick aufgedampfte und anschließend mit einer Schichtdicke von 10 µm im GS-Verfahren anodisch oxydierte sowie im kochenden entionisierten Wasser mit 3 min/µm nachverdichtete Proben keinen Angriff. Unter gleichzeitiger Sauerstoffzufuhr und einer Schichtdicke von 16 µm aufgedampft Aluminium zeigte nach 20 Runden Schwitzwasser-Wechselklimabeanspruchung einen Angriff von etwa 1 %, wobei die Beurteilung jedoch durch eine nur sehr geringe Haftung der Schicht erschwert wurde. Aufgedampft Aluminiumoxid läßt ab einer Schichtdicke von 7 µm keinen Angriff des Grundmaterials mehr erkennen. Schichten der Dicke 2 µm zeigten stark unterschiedlich, im Bereich von 1 bis 10 % der gesamten Oberfläche betragenden Angriff.

Aufgedampfte Titanüberzüge zeigen bei einer Schichtdicke von 5 µm und 10 µm nach 20 Runden Schwitzwasser-Wechselklimabeanspruchung einen Angriff von etwa 1 %, wobei die 10 µm dick beschichteten Proben ein gegenüber der dünner beschichteten leicht verbessertes Aussehen aufwiesen.

Prüfung im Schwitzwasser-Wechselklima mit SO₂ -Zusatz (SFW 0, 2 S DIN 50 018)

Da der Zusatz von Schwefeldioxid zum reinen Schwitzwasser-Wechselklima eine erhebliche Verschärfung der Korrosionsbedingungen darstellt, wurden in diesem Normklima lediglich zum Vergleich die Nickel- und Chromüberzüge sowie wegen ihrer guten Beständigkeit die Aluminium- und Titanschichten geprüft.

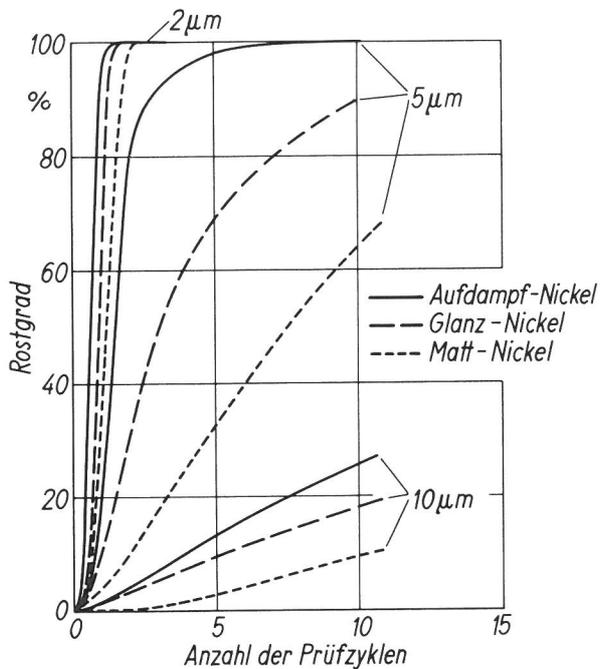


Bild 87
Korrosionsverhalten von Nickel-Schichten bei Beanspruchung nach SFW 0,2 S DIN 50 018

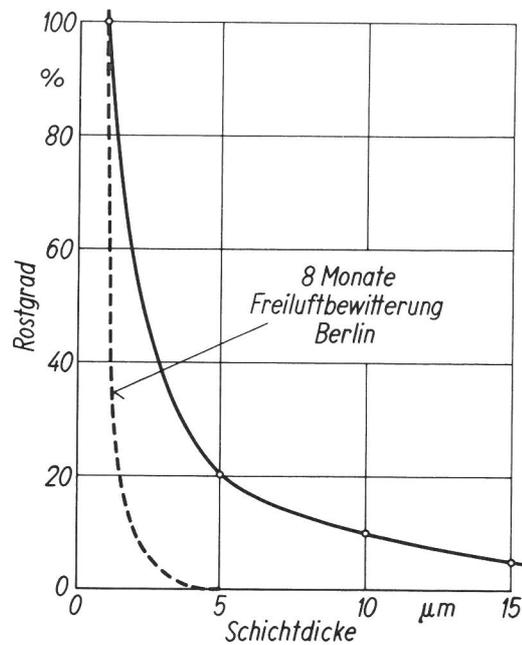


Bild 88
Korrosionsverhalten von Aluminium-Schichten bei Beanspruchung nach SFW 0,2 S DIN 50 018 (10 Runden)

Das Korrosionsverhalten der verschiedenen Nickelüberzüge zeigt Bild 87.

Unabhängig von der Schichtdicke verhalten sich die Mattnickelüberzüge korrosionsbeständiger als die Glanznickelschichten und die im Aufdampfverfahren hergestellten Überzüge. Diese Aussage steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der elektrochemischen Untersuchungen.

Die mit Aluminium bedampften Bleche wurden in der schwefeldioxidhaltigen Atmosphäre nur sehr wenig angegriffen. Nach den ersten beiden Prüfzyklen erkennbare Rostflecke verschwanden im Laufe der Bewitterungszeit wieder, indem sie offensichtlich durch weiße Aluminium-Korrosionsprodukte überdeckt wurden und erschwerten damit die Beurteilung. Die Aluminiumüberzüge nahmen im Laufe der Prüfung eine graue Färbung bei fleckigem Aussehen an. Im Bild 88 ist das Korrosionsverhalten in Abhängigkeit von der Schichtdicke nach zehn Prüfzyklen dargestellt, wie es sich im ungünstigsten Fall ergab.

Deutlich erkennbar ist die starke Abnahme der Korrosion des Verbundwerkstoffes Aluminium-Stahl mit wachsender Aluminiumschichtdicke. So erfährt eine 15 μm dicke Schicht bei diesem Test nur noch einen Korrosionsangriff von etwa 5 %. Um die Streuung bei solchen Messungen zu verdeutlichen, sei bemerkt, daß auch 10 μm dicke Aluminiumschichten 20 Prüfzyklen ohne jeden sichtbaren Angriff überstanden. Mit einer Schichtdicke von 10 μm anodisierte, 30 μm dicke Aluminium-Aufdampfproben zeigten in allen Fällen auch nach längeren Prüfzeiten ein einwandfreies Aussehen. Gleichzeitig in Bild 88 eingetragen ist die Korrosionsbeanspruchung nach acht Monaten Freiluftbewitterung in Berlin, auf deren Ergebnisse weiter unten ausführlich eingegangen wird. Hier soll nur erwähnt werden, daß unter diesen Bedingungen schon Aluminiumschicht-

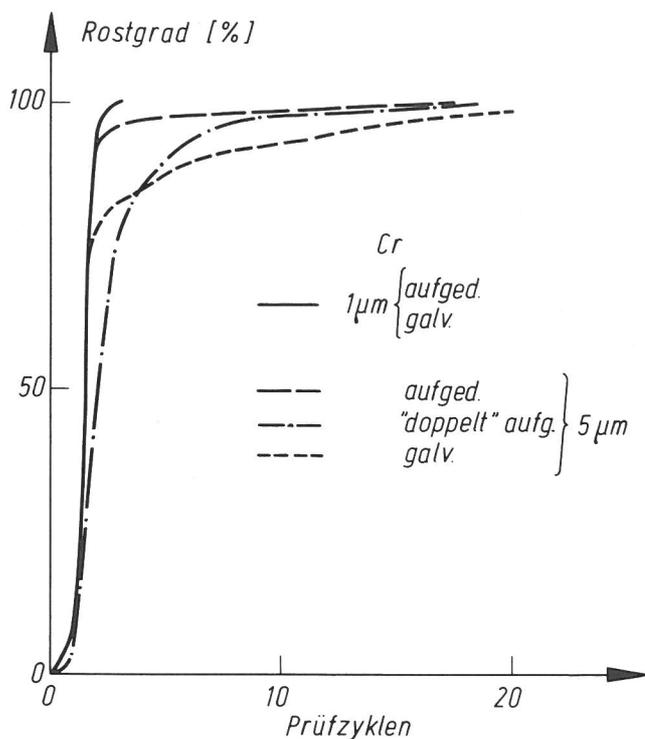


Bild 89
Korrosionsverhalten von
Chrom-Schichten bei Be-
anspruchung nach SFW
0,2 S DIN 50 018

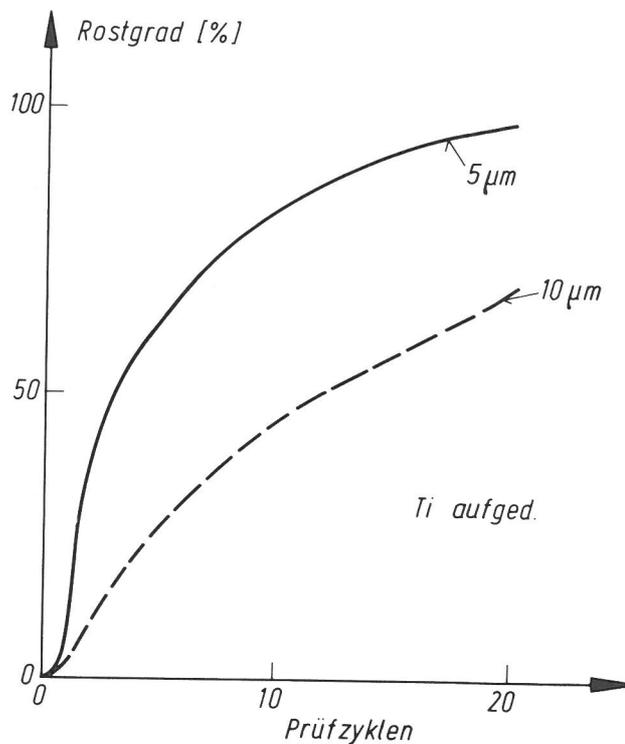


Bild 90
Korrosionsverhalten von
Titan-Schichten bei Be-
anspruchung nach SFW
0,2 S DIN 50 018

ten geringerer Schichtdicke einen offensichtlich wirksamen Korrosionsschutz bewirken können.

Das Korrosionsverhalten von Chromüberzügen ist in Bild 89 wiedergegeben.

Bei den nur $1\ \mu\text{m}$ dicken Überzügen zeigt sich erwartungsgemäß wegen der großen Porigkeit keine Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren. Bei den $5\ \mu\text{m}$ dicken Schichten ergibt sich ein geringfügig besseres Verhalten der galvanisch hergestellten Überzüge gegenüber den Aufdampfschichten, wobei das Aufdampfen in zwei aufeinanderfolgenden Schichten das Korrosionsverhalten wie schon bemerkt verbessert.

Das Korrosionsverhalten des Systems Titan/Stahlblech (Bild 90) zeigt deutlich die Zunahme des Korrosionsschutzes mit zunehmender Schichtdicke wegen der damit verbundenen Abnahme von Poren im Überzug.

5.2 Korrosionsverhalten bei Freiluftbewitterung

Die Prüfung wurde auf dem Dach der BAM durchgeführt. Die Prüfgestelle waren bezüglich der Prüfblechoberfläche in Südrichtung ausgerichtet, wobei die Neigung der Proben 45° betrug. Es handelt sich hierbei um die Korrosionsbeanspruchung in einer Stadtluft, die allerdings durch in der Nähe der Prüfgestelle befindliche Abzugsschächte chemischer Laboratorien etwas verschärft ist. Die Befestigung der Proben erfolgte ohne leitenden Kontakt mit den Metallgestellen. Die Bleche wurden nach 5, 14, 37, 100, 116, 176, 315, 398, 492 und 1030 Tagen begutachtet und in den meisten Fällen photographiert.

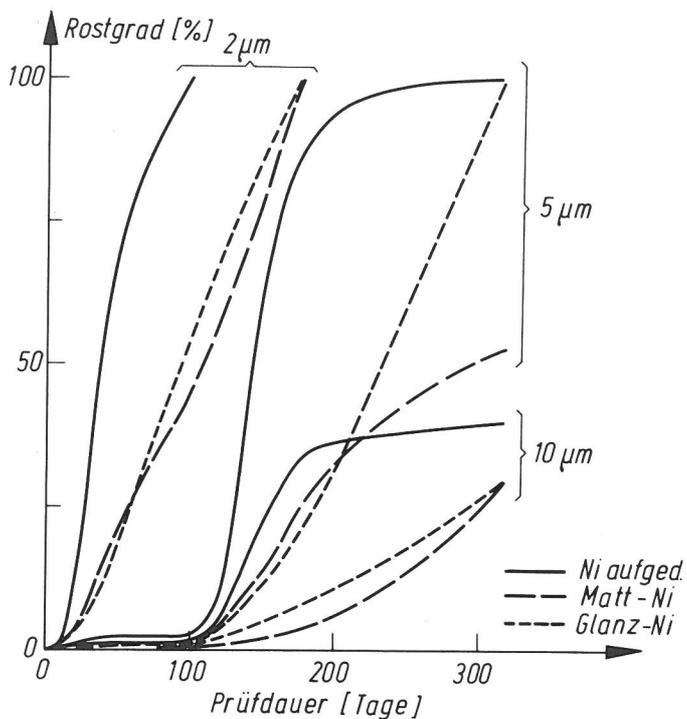


Bild 91
Korrosionsverhalten von
Nickel-Schichten bei Frei-
luftbewitterung

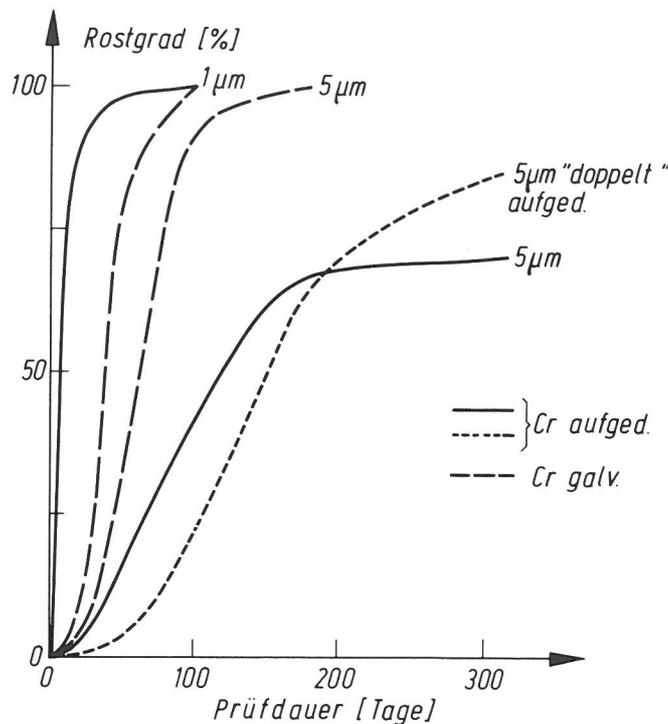


Bild 92
Korrosionsverhalten von
Chromschichten bei Frei-
luftbewitterung

Das Korrosionsverhalten der verschiedenartig aufgetragenen Nickelüberzüge zeigt Bild 91.

In Übereinstimmung mit allen anderen durchgeführten Untersuchungen weisen die aufgedampften Schichten unabhängig von der Schichtdicke infolge größerer Porigkeit ein schlechteres Korrosionsverhalten auf als die galvanotechnisch hergestellten. Bei diesen zeigt sich jedoch, daß die Glanznickelschichten im Gegensatz zu den elektrochemischen Meßergebnissen ein bezüglich der Mattnickelschichten durchaus vergleichbares Verhalten zeigen. Bei den galvanotechnisch hergestellten Überzügen war in einigen Fällen eine Blasenbildung und ein Abplatzen zu beobachten, während dies bei den Aufdampfschichten nicht der Fall war.

Bild 92 gibt das Verhalten von Chromüberzügen wieder.

Während sich 1 μm dick aufgedampfte Chromschichten schlechter verhalten als galvanisch hergestellte, liegen bei den 5 μm dicken Schichten umgekehrte Verhältnisse vor. Daneben zeigt sich, daß das nacheinander durchgeführte Aufdampfen von zwei Chromschichten ("doppelt" aufgedampft) bei diesem Korrosionstest zu keinem verbesserten Korrosionsverhalten führt. Allgemein kann festgestellt werden, daß Chromüberzüge dieser Dicke in der gewählten Prüfatmosfera auch kurzzeitig keinen ausreichenden Schutz gewähren. Für längere Zeiträume ist dies erst für wesentlich dickere Überzüge der Fall, so etwa für acht Jahre bei 35 und 54 μm dicken Schichten [38].

Nickel-Chrom-Schichten, die mit einer Dicke von 4,5 μm aufgedampft wurden, zeigten ein den Chromüberzügen sehr ähnliches Verhalten: Bereits nach 100 Tagen Prüfzeit betrug der Rostgrad der Prüfflächen 90 %.

Zinnüberzüge zeigten für die Schichtdicken $0,5\ \mu\text{m}$ und $1,5\ \mu\text{m}$ kein vom Herstellungsverfahren abhängiges Korrosionsverhalten. Allerdings muß bemerkt werden, daß alle Schichten bereits nach 14 Tagen Bewitterung vollständig verrostet waren und somit eine Differenzierung im Korrosionsverhalten kaum möglich war.

Aufgedampfte Aluminiumüberzüge zeigten, wie in Bild 93 dargestellt ist, ein sehr gutes Korrosionsverhalten. Ein Einfluß der unterschiedlichen Schleifrichtung des Grundmaterials und der durch Schleifen mit der Körnung 36 und 46 hervorgerufenen Oberflächengeometrie konnte nicht festgestellt werden.

Nochmals verbesserte Korrosionseigenschaften zeigen die $10\ \mu\text{m}$ dick anodisch oxydierten $30\ \mu\text{m}$ dicken Aluminium-Aufdampfschichten, die auch nach 1000 Tagen keine Grundmetallkorrosion erkennen ließen.

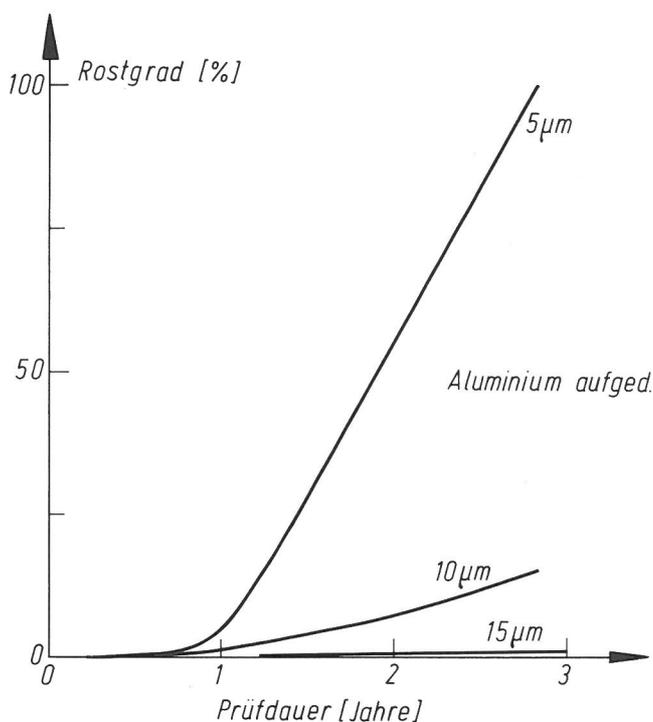


Bild 93
Korrosionsverhalten von
Aluminiumschichten bei
Freiluftbewitterung

Gegen eine solche vom Standpunkt des Korrosionsschutzes vorzüglich geeignete Nachbehandlung von aluminiumbedampftem Stahlblech spricht jedoch die starke Sprödigkeit der Aluminiumoxidschichten, die eine nachträgliche Verformung der Bleche ohne Rißbildung der Oxidschicht unmöglich macht. Eine entsprechende Nachbehandlung ist aber notwendig, wenn die Schichten in aggressiveren Atmosphären eingesetzt werden sollen. In diesem Zusammenhang sei bemerkt, daß Freiluftbewitterungsuntersuchungen an kompaktem Aluminium des gleichen Reinheitsgrades wie das der Überzüge ergeben haben, daß die mittlere Tiefe des vorwiegend örtlichen Angriffes bei Probenauslagerung im Seeklima (Hörnum/Sylt) nach einem halben Jahr bereits $6\ \mu\text{m}$, nach einem Jahr $13\ \mu\text{m}$, dann etwa logarithmisch steigernd bis zu $22\ \mu\text{m}$ nach fünf Jahren und bei Auslagerung in der sehr aggressiven Atmosphäre des Ruhrgebietes (Kaiserhafen/Duisburg) nach einem halben Jahr bereits $18\ \mu\text{m}$, steigernd nach einem Jahr $37\ \mu\text{m}$ und nach zwei Jahren $52\ \mu\text{m}$ erreicht hat. Zur Lochfraßanfälligkeit kommt hinzu, daß Aluminium beispielsweise im Gegensatz zu Zinküberzügen keinen kathodischen Schutz bezüglich des Eisengrundmetalls ausübt. Trotzdem kann auch bei dicken, dann meist im Schmelztauchverfahren hergestellten Überzügen im Falle lang andauernder Beanspruchung ein Aluminium-

überzug z. B. gegenüber einer Zinkschicht eine längere Haltbarkeit aufweisen, wenn etwa die Korrosion in den Löchern durch die Umgebungsbedingungen zum Stillstand kommt [39]. In weniger aggressiven Klimaten, wie etwa bei Innenräumen oder dgl., werden aber, wie die Bilder 88 und 93 zeigen, bereits Aluminiumschichten mit einer Dicke von mindestens $5\ \mu\text{m}$ einen durchaus wirksamen Schutz bieten können. In diesem Zusammenhang sei noch einmal auf das Verhalten gleich dicker Chromüberzüge hingewiesen: Während die $5\ \mu\text{m}$ dicken Chromüberzüge nach 100 Tagen Bewitterung schon einen Rostbefall zwischen 30 und 50 % zeigten, traten bei den gleich dicken Aluminiumschichten nach dieser Zeit praktisch erst beginnende Korrosionserscheinungen auf. Ähnlich liegen die Verhältnisse, wenn Aluminiumüberzüge mit Weißblech verglichen werden [40]. Die Beurteilung der aufgedampften Aluminiumoxidschichten und des unter Sauerstoffzufuhr aufgedampften Aluminiums wurde dadurch erschwert, daß diese Schichten zum Teil eine wenig gute Haftung aufwiesen und somit während des Begutachtungszeitraumes teilweise abgehoben wurden und schließlich abplatzten. Legt man zum Vergleich eine 5%ige Bedeckung der Prüffläche mit Rost, also einen schon sehr deutlich sichtbaren Angriff zugrunde, so wurde dieser Wert bei $1,4\ \mu\text{m}$ dicken Aluminiumoxidschichten nach etwa 46 Tagen und bei den etwa $3\ \mu\text{m}$ dicken Schichten schon nach 100 Tagen erreicht. Etwa $16\ \mu\text{m}$ dick unter Sauerstoffzugabe aufgedampfte Aluminiumüberzüge zeigten erst nach etwa 500 Tagen Bewitterung etwa 3%igen Rostbefall, jedoch liegt dieser Wert ungünstiger als bei $15\ \mu\text{m}$ dicken Aluminiumschichten, die nach dieser Zeit weniger als 1 % Rost aufwiesen. Wahrscheinlich ist dies, wie bereits ausgeführt, zum einen auf eine inhomogenere Schichtstruktur und zum anderen auf eine geringere Schichthaftung des unter Sauerstoffzufuhr aufgedampften Aluminiums auf dem Grundmetall zurückzuführen.

In den Schichtdicken $5\ \mu\text{m}$ und $10\ \mu\text{m}$ aufgedampfte Titanschichten verhielten sich in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der künstlichen Klimaprüfungen im Freiluftbewitterungsversuch über längere Zeiträume, wie Bild 94 zeigt, annähernd gleich.

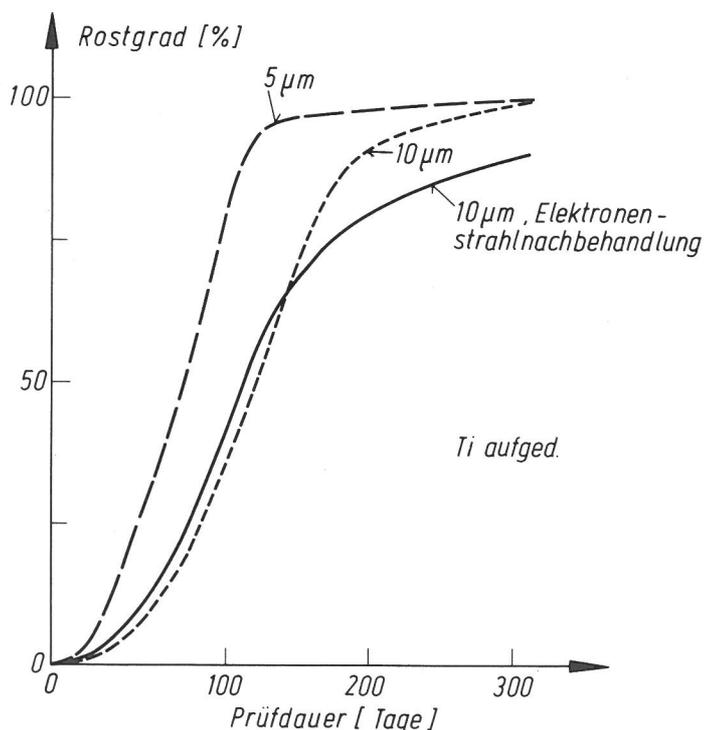


Bild 94
Korrosionsverhalten von
Titan-Schichten bei Frei-
luftbewitterung

Verschiedene Vorbehandlungsarten des Grundmaterials sowie eine im Anschluß an den Aufdampfvorgang durchgeführte Behandlung der Titanschichten mit dem Elektronenstrahl führten lediglich zu einem kurzzeitig verzögerten Beginn der Korrosion, hatten jedoch keinen Einfluß auf das etwa im Vergleich zu ebenso dicken Aluminiumüberzügen wesentlich schlechtere Korrosionsverhalten während 300tägiger Bewitterung.

Zur Beurteilung der Proben bei den Korrosionsversuchen sei abschließend bemerkt, daß auf den im Verhältnis zu galvanotechnisch erzeugten Schichten porigeren Aufdampfschichten kleinere aber dafür häufiger auftretende Rostpunkte erschienen. Die Korrosion verläuft also nicht von einigen Fehlstellen im Überzug ausgehend lokal begrenzt in die Tiefe des Grundmaterials, sondern greift dieses auf der gesamten Fläche, dafür jedoch mit geringerer Intensität an.

Zum besseren Überblick sind in der folgenden Zusammenstellung noch einmal einige Ergebnisse der Freiluftbewitterungsversuche angegeben: Für die Schichtdicken 5 μm und 10 μm sind die mittleren Zeiten zusammengestellt, nach denen das jeweilige System Überzug/Grundmetall eine 10%ige Rostbedeckung zeigte.

Überzug	10%iger Rostgrad nach Tagen für Schichtdicke	
	5 μm	10 μm
Ni-matt, galvanisch	140	200
Ni-glanz, galvanisch	150	175
Ni, aufgedampft	120	130
Cr, galvanisch	30	
Cr, aufgedampft	35	
NiCr, aufgedampft	35	
Al, aufgedampft	410	820
Ti, aufgedampft	50	50

Diese für den Freiluft-Bewitterungsversuch gültige Zusammenstellung zeigt deutlich, daß von den untersuchten Schichtmaterialien im angegebenen Dickenbereich Aluminium den weitaus besten Korrosionsschutz bietet. Interessant wäre in diesem Zusammenhang die Kombination von Aluminiumüberzügen mit Schichten ebenfalls sehr korrosionsbeständiger Metalle, wie etwa Zink oder Chrom. Ansätze hierzu sind in der Literatur bereits beschrieben worden [41, 29]. Entsprechende Untersuchungen, die jedoch über das angestrebte Ziel der vorliegenden Arbeit bezüglich der Ermittlung der Eigenschaften aufgedampfter und entsprechend galvanotechnisch erzeugter Schichten hinausgehen, konnten insbesondere deshalb nicht durchgeführt werden, weil die Aufdampfanlage, wie bereits eingangs erwähnt, nur für einen begrenzten Zeitraum zur Verfügung stand.

6. Zusammenfassung

Die zunehmend schwierigere Situation auf dem Rohstoffmarkt und die Forderung nach umweltfreundlichen Produktionstechniken haben dazu geführt, daß die Herstellung metallischer Schichten durch Aufdampfen im Vakuum, insbesondere in der Halbzeugindustrie in letzter Zeit an Bedeutung gewonnen hat und damit zunehmend in Konkurrenz zu den galvanotechnischen Verfahren getreten ist. Vorteilhaft erscheint insbesondere, daß mit dem Aufdampfverfahren Metallschichten herstellbar sind, die galvanotechnisch nicht oder nur mit sehr viel mehr Aufwand abgeschieden werden können. Damit besteht die Möglichkeit, knapper werdende Metalle mit Hilfe eines von vornherein umweltfreundlichen Verfahrens durch in größerem Umfang vorhandene Metalle zu ersetzen. Ungeklärt ist die Frage, ob und in welcher Weise das physikalisch-chemische Verhalten der Schichten und damit der mit diesen erreichbare Korrosionsschutz durch die unterschiedliche Aufbringungsart beeinflußt wird. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden daher im wesentlichen Nickel-, Chrom-, Zinn-, Aluminium- und Titanschichten im technisch interessierenden Dickenbereich von $0,5 \mu\text{m}$ bis $30 \mu\text{m}$ durch Aufdampfen im Vakuum und sofern möglich auf galvanotechnischem Weg auf Stahlblech in Tiefziehqualität hergestellt und bezüglich ihrer Eigenschaften vergleichend untersucht. Im Hinblick auf eine weitere Verarbeitbarkeit des Halbzeuges wurden an die aufgedampften Schichten die Forderungen nach einer guten Haftung auf dem Grundmaterial und nach einem dekorativen, metallischen Aussehen gestellt.

Die Untersuchung bezüglich der mechanischen Eigenschaften des Systems Überzug/Grundmetall ergab unabhängig von der Herstellungsart für alle Überzüge eine ausreichende Haftung und Duktilität; eine notwendige Voraussetzung für die weitere Verarbeitbarkeit. Lediglich bei einigen Aufdampfschichten, die unter definierter Sauerstoffzufuhr hergestellt wurden, ergaben sich verständlicherweise Haftungsprobleme. Die Härte der im Aufdampfverfahren hergestellten metallischen Überzüge entsprach der von galvanotechnisch aus zusatzfreien Elektrolyten abgeschiedenen Schichten. Ein Vorteil des galvanotechnischen Verfahrens liegt in der Beeinflussbarkeit der Schichteigenschaften durch den Einbau von Fremdmolekülen in das Metallgitter. Durch definierte Zusätze zum Elektrolyten sowie die an der Phasengrenze Festkörper/Elektrolyt herrschenden Feldstärkeverhältnisse lassen sich so Einebnungseffekte, glänzendes Aussehen und hohe Härtewerte erreichen. Beim Aufdampfverfahren werden dagegen stets im wesentlichen die Oberflächengeometrie des Grundmetalls reproduziert und Härtewerte erreicht, die vom Reinheitsgrad des Aufdampfmaterials sowie den Verdampfungsraten abhängen. In enger Beziehung hierzu stehen die metallographischen und Rasterelektronen-mikroskopischen Untersuchungsergebnisse betreffend die Morphologie der Überzüge: Während die galvanotechnisch abgeschiedenen Schichten die von der Elektrokristallisation her bekannten und durch Elektrolytzusammensetzung und Abscheidebedingungen gegebenen Strukturen aufweisen, zeigten alle im Aufdampfverfahren hergestellten Überzüge unabhängig vom Material eine starke, senkrecht zur Grundmetalloberfläche verlaufende Korngrenzenstruktur. In Übereinstimmung hiermit ergaben elektrochemische Untersuchungen der Überzüge, wie Ruhepotentialmessungen in definierten Elektrolyten, stationär-potentiostatische und dynamisch-galvanostatische durchgeführte Messungen sowie elektrographische Porenprüfungen, daß die im Aufdampfverfahren hergestellten Schichten vergleichsweise poriger sind. Zur Überprüfung und Absicherung dieser wesentlichen Aussage

wurden Prüfungen in künstlichem Tropenklima (SFW DIN 50 017) und in einer Schwefeldioxid enthaltenden Atmosphäre (SFW 0,2 S DIN 50 018) durchgeführt und Proben für drei Jahre der Berliner Atmosphäre ausgesetzt. Das hierbei beobachtete Korrosionsverhalten bestätigt im wesentlichen die oben getroffene Feststellung bezüglich einer größeren Porigkeit der im Aufdampfverfahren hergestellten Überzüge gegenüber entsprechend dick galvanotechnisch abgeschiedenen Schichten. Eine Ausnahmestellung bezüglich des Korrosionsverhaltens nehmen durch Aufdampfen hergestellte Aluminiumüberzüge und möglicherweise auf dieser Basis gefertigte Schichtsysteme ein, für die sich auf Grund des sehr guten Verhaltens eine wahrscheinlich noch nicht überschaubare Fülle von Anwendungsmöglichkeiten ergeben.

7. Literatur

- [1] Fischer, H.
Angewandte Chemie 81 (1969) 3, S. 101-114
- [2] Garz, I., U. Häfke
Werkstoffe und Korrosion 22 (1971) 4, S. 293-296
- [3] Di Bari, G. A., J. V. Petrocelli
J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 1, S. 99-104
- [4] Worch, H., I. Garz und W. Schatt
Werkstoffe und Korrosion 24 (1973) 10, S. 872-880
- [5] Green, J. A. S.
Corrosion (NACE) 30 (1974) 5, S. 175-176
- [6] Weil, R.
Plating 61 (1974) S. 654-661
- [7] Mayer, H.
Phys. dünner Schichten, Bd. I und II Stuttgart 1950, 1955
- [8] Mayer, H.
Phys. dünner Schichten, Gesamtbibliographie Teil I und II Stuttgart 1973
- [9] Dietrich, W., A. Hauff und P. Sommerkamp
DFBO-Mitteilungen 20 (1969) 11, S. 232-238
- [10] Smith, H. R., Vortrag zum 2. Electron Beam Processing Seminar,
Frankfurt (Main) 1972
Proceedings: Universal Technology Corporation 1388 Research Park
Drive Dayton, Ohio 45432
- [11] Laube, W., G. Furchheim
Neue Hütte 19 (1974) 6, S. 379-381
- [12] Schlesier, M., G. Pradel
Neue Hütte 19 (1974) 6, S. 376-378
- [13] Dettner, H. W., J. Elze
Handbuch der Galvanotechnik, Band I - III
Carl Hanser Verlag, München 1969
- [14] Roich, L. u. a.
Doklady Akad. Nauk Matematika Fizika 180 (1968) s/3, S. 594-596
- [15] Plog, H.
Galvanotechnik 6 (1970) 2, S. 155-166
- [16] Rehrig, D. L.
Plating 61 (1974) 1, S. 43-46
- [17] Raub, C.
private Mitteilung
- [18] Dötzer, R.
Chemie Ingenieur Technik 45 (1973) S. 653
- [19] Elze, J.
Korrosion 16, Verlag Chemie 1963

- [20] Schwabe, K.: Umwelt und Rohstoffprobleme
Wissenschaft und Fortschritt 24 (1974) 4, S. 146-150
- [21] Heitz, E.
Werkstoffe und Korrosion 21 (1970) 5, S. 360-367
- [22] Heitz, E., M. Huković und K. H. Maier
Werkstoffe und Korrosion 21 (1970) 6, S. 457-462
- [23] Kolb, H.
Verpackungs-Rundschau 25 (1974) 6, S. 41-47
- [24] Dizon, R.
Aluminium 49 (1973) 5, S. 357-358, 361
- [25] Schiller, S., H. Forster und G. Jäsch
Blech-Rohre-Profile 5 (1975) S. 184-189
- [26] Kazer, I. M., D. P. Galkin, I. L. Rosenfeld und L. W. Frolowa
Saschtschita Metallow X (1974) 5, S. 615-617
- [27] Kazer, I. M., D. P. Galkin
Saschtschita Metallow XI (1975) 1, S. 109-111
- [28] Galkin, D. P., I. M. Kazer
Saschtschita Metallow XI (1975) 2, S. 250-252
- [29] DBP, Auslegeschrift 1914 599
M. Hamada, Kawasaki Steel Corp. (Kobe/Japan)
- [30] Kutzelnigg, A.
Metalloberfläche 3 (1951) 8, S. 113-115
- [31] Miller, H. R., E. B. Friedel
Plating (1960) 5, S. 520-527
- [32] Gobrecht, H., W. Paatsch und R. Thull
Ber. Bunsenges. Phys.-Chem. 75 (1971) S. 1353
- [33] Franck, U. F.
Z. Naturforschung 4a (1949) S. 378
- [34] Arnold, K., K.J. Vetter
Z. Elektrochemie 64 (1960) 3, S. 407-413
- [35] Kortüm, G.
Lehrbuch der Elektrochemie 1972, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße
- [36] Bukowiecki, A.
Oberfläche-Surface 13 (1972) 9, S. 219-226
- [37] Kesternich, W.
Metalloberfläche - Angew. Elektrochemie 26 (1972) 3, S. 101-106
- [38] Biestek, T.
Oberfläche-Surface 15 (1974) 2, S. 41-44
- [39] Paatsch, W.
Jahrbuch Oberflächentechnik 32 (1976) Metallverlag, Berlin
- [40] Koitsch, L., J. Mangelsdorf und E. Buchwald
Neue Hütte 19 (1974) 6, S. 381-383
- [41] Roblin, J. M.
Metal Progress 89 (1966) 2, S. 115-118

8. Zusammenstellung der in Zusammenhang mit dem Vorhaben erfolgten Vorträge und Veröffentlichungen.
(Dr.-Ing. W. Paatsch)

Vorträge auf folgenden Veranstaltungen:

8. Internationaler Kongress "Interfinish" der International Union for Electrodeposition and Surface Finishing (67. Veranstaltung der Europäischen Föderation Korrosion) Basel, 7. Sept. 1972

Proceedings "Interfinish '72", Forster Verlag Zürich (1973) S. 348/352

9. Tutzing-Symposion der DECHEMA, 27. Februar 1973

IV. Galvanotechnisches Symposion (70. Veranstaltung der Europäischen Föderation Korrosion) Budapest, 9. Mai 1973 Proceedings, Teil I, S. 35-41

Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Galvanotechnik Freudenstadt, 3. Okt. 1975

Veröffentlichungen

"Herstellung und Eigenschaften im Vakuum aufgedampfter metallischer Schichten"

Jahrbuch Oberflächentechnik (1974) S. 301-311 Metall-Verlag, Berlin

"Untersuchungen zum Elektrodenverhalten im Vakuum aufgedampfter und galvanisch abgeschiedener metallischer Schichten", Metalloberfläche, 30 (1976) 9, 404-407

"Das Korrosionsverhalten galvanisch abgeschiedener und im Vakuum aufgedampfter metallischer Schichten";

Bleche-Bänder-Rohre 17 (1976) 2, 68-70 (gemeinsam mit W. Mahlcke)

"Untersuchungen zum Korrosionsschutz durch im Vakuum aufgedampfte Aluminiumschichten", Aluminium, im Druck

Für die finanzielle Unterstützung der vorliegenden Arbeit sei der AIF und dem BMWi gedankt. Der DFBO, besonders der DECHEMA danken wir für die unbürokratische Betreuung des Vorhabens.

Der Firma Leybold-Hereaus möchten wir für die leihweise Überlassung der Aufdampfanlage und Beratung Dank sagen.

Den Mitarbeitern der BAM insbesondere Herrn Ing. (grad.) W. Mahlcke sei für die sorgfältige Durchführung der Untersuchungen gedankt.

